PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 4 — 15. Februar 1930 — Redaktionsschluß für Nr. 6 am 1. März 1930. — 31. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

H. Hönl u. C. Eckart, Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik. (Schluß.) S. 145.

Originalmitteilungen:

B. N. Finkelstein, Zwei Bemerkungen zur Theorie der Zähigkeit von Lösungen starker Elektrolyte. S. 165.

F. Regler, Über die elektrischen Eigenschaften des Bleiglanzkristalles. S. 168.

A. Smits, Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs II. S. 172.

A. Smits, Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs III. S. 178.

R. S. Bedi, Widerstandsveränderungen bei längsgespanntem Nickeldraht. S. 180.

L. Piatti, Vorrichtung zum Schutze der Quecksilber-Dampflampen mit Wasserstromkühlung. S. 182.

Personalien. S. 184.

Gesuche. S. 184.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Grundzüge und Ergebnisse der Wellenmechanik.

Von H. Hönl und C. Eckart.

(Schluß.)

V. Abschnitt.

Statistische Deutung der Wellen.

§ 1. Kritik der Schrödingerschen Deutung. Vorbereitendes zur statistischen Deutung der Wellen („Wellenpakete").

Wenn somit das Schrödingersche Bild des Strahlungsmechanismus den Forderungen der Bestimmtheit und Eindeutigkeit in einfacher und durchsichtiger Weise entspricht, so liegen doch Schwierigkeiten in dem Bilde selbst verborgen. Einmal widerspricht die Auflösung eines individuellen Elektrons in eine fluktuierende Ladungswolke allen bisherigen Vorstellungen der Elektronentheorie, welche die Elektronen als unauflösbare Individuen betrachtet. Die andere Schwierigkeit, daß nach Schrödinger die Intensität einer Spektrallinie, von der gleichzeitigen Anregung von Anfangs- und Endzustand abhängig wäre, haben wir bereits erwähnt (Abschn. IV, § 1). Letzteres widerspricht aber auch den Elektronenstoßversuchen von J. Franck und P. Hertz, welche uns bis zur Evidenz zeigen, daß sich ein einzelnes Atom immer nur in einem bestimmten Quantenzustand befindet. Es scheint jedenfalls schwierig, die für die Quantentheorie so grundlegende Tatsache der stationären Zustände mit den Schrödingerschen Vorstellungen zu vereinigen. Schließlich bietet der Umstand, daß die „Dichtefunktion" $\varrho = \psi\bar{\psi}$ für ein System von N gleichen Teilchen im $3N$-dimensionalen Konfigurationsraum und nicht im gewöhnlichen dreidimensionalen Raume definiert ist, der elektro-dynamischen Auffassung der Wellenfunktion ψ unüberwindliche Schwierigkeiten.

Allerdings würde sich der Gegensatz von Korpuskeln und Wellen, wie er in der bisherigen korpuskularen Auffassung der Materie, insbesondere des Elektrons, einerseits, in der Schrödingerschen Ladungswolke andererseits für uns zutage tritt, erheblich mildern lassen, wenn es gelänge, die Korpuskeln selbst aus dem Wellenfelde aufzubauen. Welche eigentümlichen Schwierigkeiten indessen einem solchen Versuche entgegenstehen, können wir bereits an dem einfachen Beispiel der kräftefreien eindimensionalen Bewegung eines Teilchens deutlich machen[39]).

Die Wellengleichung lautet für diesen Fall:

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t} \qquad (1)$$

und ihre allgemeinste Lösung ist

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{2\pi i}{h}\left(px - \frac{p^2}{2m}t\right)} \varphi(p)\, dp. \qquad (2)$$

Sie entspricht nach I, Gln. (4) und (7a, b, c) der Superposition von de Broglie-Wellen mit kontinuierlich veränderlicher Wellenlänge und Fre-

quenz; dabei ist die Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$, die Frequenz $\nu = \frac{p^2}{2mh} = \frac{E}{h}$; $\varphi(p)$ ist eine willkürliche Amplitude und $|\varphi(p)|^2$ die Intensitätsverteilung im „Spektrum". Wenn wir $\varphi(x, o)$, die „Anfangswerte" der Funktion $\varphi(x, t)$ zur Zeit $t = o$, als bekannt ansehen, so ist damit nach dem Fourierschen Integraltheorem auch $\varphi(p)$ bestimmt:

$$\varphi(p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2\pi i}{h} px} \psi(x, o)\, dx . \qquad (3)$$

Indem wir nunmehr versuchen, eine solche Lösung der Wellengleichung zu konstruieren, welche dem korpuskularen Bilde eines Elektrons möglichst weitgehend entspricht — ein sogenanntes „Wellenpaket" — wollen wir annehmen, daß die Dichteverteilung ϱ der Ladung zur Zeit $t = o$ nur in der unmittelbaren Nähe der Stelle $x = o$ erhebliche Werte besitzt, weiter entfernt von $x = o$ aber nur unmerklich von o verschieden ist, etwa nach Art der Gaußschen Fehlerverteilung:

$$\varrho(x, o) = |\psi(x, o)|^2 = A^2 e^{-\frac{x^2}{a^2}}. \qquad (4)$$

Die Ladungsdichte würde dann bei $x = a$ schon auf 1/e ihres Wertes in $x = o$ herabgesunken sein. Für $\psi(x, o)$ selbst folgt hieraus:

$$\psi(x, o) = A \cdot e^{-\frac{x^2}{2a^2} + \frac{2\pi i}{h}\Theta}, \qquad (5)$$

wobei Θ eine willkürliche, reelle Funktion von x bedeutet. Wir erhalten eine physikalisch einfach deutbare, genügend allgemeine Lösung von (1), wenn wir speziell setzen: $\Theta = p_0 x$. Dann erhält man nach Ausführung der Integration (3)*):

$$\varphi(p) = aA\sqrt{2\pi}\, e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{2\pi a}{h}\right)^2 (p - p_0)^2} \qquad (6)$$

und hieraus nach einigen Umformungen**):

$$\psi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{1 + \frac{ht}{2\pi i m a^2}}}\, e^{-\frac{\left(x - \frac{p_0}{m}t\right)^2}{2\left(a^2 - \frac{ht}{2\pi i m}\right)} + \frac{2\pi i}{h}\left(x - \frac{p_0}{2m}t\right)}, \qquad (7)$$

$$\varrho(x, t) = \psi(x, t)\,\bar{\psi}(x, t) = A'^2 e^{-\frac{\left(x - \frac{p_0}{m}t\right)^2}{a'^2}}, \qquad (8)$$

wobei

$$A'^2 = \frac{A^2}{\sqrt{1 + \frac{h^2 t^2}{4\pi^2 m^2 a^4}}}, \qquad a'^2 = a^2\left(1 + \frac{h^2 t^2}{4\pi^2 m^2 a^4}\right). \qquad (9)$$

Die vorstehenden Formeln (8) und (9) lehren nun folgendes: Die Verteilung $\varrho(x, t)$ ist auch zu einer beliebigen Zeit t ($> o$) eine Gaußsche, wobei ihr Mittelpunkt mit der konstanten Geschwindigkeit $v = \frac{p_0}{m}$ fortschreitet, wie es der Trägheitsbewegung einer Korpuskel vom Impuls p_0 entspricht. Die Breite des Wellenpaketes aber, welche von der Größenordnung a' ist, ist nicht konstant, sondern vergrößert sich mit der Zeit, ersichtlich um so rascher, je kleiner die Masse m und die ursprünglich vorhandene Breite a sind, während die maximale Verteilungsdichte A'^2 im Laufe der Zeit entsprechend immer mehr abnimmt. Diesem Schicksal des Zerfließens ist jede ursprünglich auf ein kleines Raumgebiet konzentrierte Ladungsverteilung ausgesetzt*).

Da aber andererseits die Existenz individueller Punktladungen zu den fundamentalen experimentellen Tatsachen gehört (Kathodenstrahlen), wird damit offenbar jeder Versuch, das Elektron selbst aus dem Wellenfelde zu konstruieren, hinfällig und wir sehen uns daher genötigt, uns nach anderen Deutungen der Wellenfunktion ψ umzusehen.

§ 2. Die statistische Deutung von $\psi\bar{\psi}$.

Vom rein empirischen Standpunkt aus scheint es angezeigt, die Wellenfunktion ψ in ganz anderem, nämlich statistischen Sinne zu interpretieren. Erinnern wir uns an den in der Einleitung erwähnten Versuch von Davisson und Germer über die bei Elektronenstrahlen auftretenden Interferenzen, die uns ja den sinnfälligsten empirischen Nachweis der de Broglieschen Wellen liefern, so ist zu bedenken, daß es

*) Mit Ausnahme von speziellen Wellenpaketen, welche sich aus den Eigenlösungen des harmonischen Oszillators aufbauen lassen. Vgl. E. Schrödinger, Naturwiss. **14**, 664, 1926. Andere Beispiele von Wellenpaketen in speziellen Kraftfeldern behandeln E. C. Kennard sowie C. G. Darwin, vgl. Lit.[40]).

*) Nach der Formel

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 x^2 + i\beta x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} e^{-\frac{\beta^2}{4\alpha^2}},$$

gültig für alle (auch komplexe) Werte von α und β, bei denen das Integral nicht divergiert.

**) Ebenfalls auf Grund der Formel der voranstehenden Anmerkung, jedoch mit p als Integrationsvariabeln.

sich bei einem derartigen Experiment jedesmal um unzählige Einzelindividuen von Korpuskeln handelt. Was dabei auf der photographischen Platte als Schwärzung festgehalten wird, ist gewissermaßen die Verteilungsfunktion der Elektronen auf der Platte. Ganz die entsprechenden Verhältnisse finden wir in der Optik wieder, wenn wir die Interferenz- und Beugungserscheinungen vom Standpunkte der korpuskularen Lichtquanten interpretieren. Wir sehen daher, daß gerade diejenigen Experimente, welche den unmittelbarsten Aufschluß über die Wellennatur der Materie bzw. des Lichtes geben, vom Standpunkt der korpuskularen Auffassung notwendig zu einer statistischen Deutung der Wellen hindrängen; nur auf diesem Wege scheinen sich die Schwierigkeiten zu lösen, die in dem Dualismus von Welle und Korpuskel zum Ausdruck kommen. Wie in der Optik die Intensität des Strahlungsfeldes an einer bestimmten Raumstelle — oder in der Sprache der Lichtquanten: die Wahrscheinlichkeit, daß an der betreffenden Raumstelle Lichtquanten (vorgegebener Energie) anzutreffen sind — durch das Quadrat, genauer: durch die Norm einer Wellenfunktion ψ (d. i. die reelle Größe $\psi\bar{\psi}$), gegeben ist, so ist es auch für die Materiewellen eine naheliegende Annahme, als Verteilungsfunktion der Korpuskeln $\psi\bar{\psi}$ anzusehen. In der Tat hat sich dieser Ansatz durchgehend bewährt. Wir wollen hier, die bisherigen Betrachtungsweisen in gewisser Weise modifizierend und erweiternd, zunächst zeigen, daß sich aus dieser Annahme Folgerungen ziehen lassen, welche Sätzen der klassischen Maxwell-Boltzmannschen Statistik genau korrespondieren, und von hier aus einige grundlegende Experimente und Erfahrungstatsachen diskutieren. Weiterhin wird dann der Unterschied zwischen klassischer und Quantenstatistik deutlich hervortreten (§ 4).

Wir betrachten mit J. W. Gibbs[41]) die Phasenverteilung $F(p, q; t)$ eines Systems von N gleichen Teilchen der Masse m in dem Phasenraum der $3N$-Koordinaten und $3N$-Impulse. $F(p, q; t)\, dp_1 \ldots dp_{3N} \cdot dq_1 \ldots dq_{3N}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß wir zu einer gegebenen Zeit t das System in dem durch $dp_1, \ldots, dq_{3N}$ bezeichneten infinitesimalen Bereich des $6N$-dimensionalen Phasenraumes antreffen. Gelten nun die Bewegungsgleichungen

$$\dot{p}_k = m\dot{q}_k,\ \dot{p}_k = -\frac{\partial V}{\partial q_k}(q_1, \ldots, q_{3N}) \qquad (k = 1, 2, \ldots 3N) \tag{1}$$

so genügt F der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \sum_k \left\{ \frac{p_k}{m}\frac{\partial F}{\partial q_k} - \frac{\partial V}{\partial q_k}\frac{\partial F}{\partial p_k} \right\} = 0, \tag{2}$$

welche den „Satz von der Erhaltung der Phasendichte" zum Ausdruck bringt. Wir wollen von der Verteilungsfunktion F voraussetzen, daß sie ebenso wie die bei partiellen Integrationen auftretenden Produkte derselben in Potenzen von p und q an den unendlich fernen Grenzen des Phasenraumes verschwindet.

Wir definieren nun den mittleren oder wahrscheinlichen Wert $\bar{q}_i$ einer Ortskoordinate q_i durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \bar{q}_i &= \int\!\!\int q_i F(p, q; t)\, dp\, dq = \int q_i f(q, t)\, dq, \\ dp &= dp_1 \ldots dp_{3N}, \qquad dq = dq_1 \ldots dq_{3N}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wobei wir neben der „Phasenwahrscheinlichkeit" $F(p, q; t)$ die „Konfigurationswahrscheinlichkeit"

$$f(q, t) = \int F(p, q; t)\, dp \tag{4}$$

eingeführt haben. Alle Integrale sind jeweils über den ganzen unendlichen Variablenbereich zu erstrecken. Dann ist:

$$\frac{d\bar{q}_i}{dt} = \int\!\!\int q_i \frac{\partial F}{\partial t}\, dp\, dq$$
$$= -\int\!\!\int q_i \sum_k \left\{ \frac{p_k}{m}\frac{\partial F}{\partial q_k} - \frac{\partial V}{\partial q_k}\frac{\partial F}{\partial p_k} \right\} dp\, dq.$$

Das zweite Glied in der geschweiften Klammer verschwindet gemäß unserer Annahme über F bei der Integration über den Impulsraum (V hängt nur von den q ab). Das erste können wir weiter umformen:

$$\int q_i \sum_k p_k \frac{\partial F}{\partial q_k}\, dq$$
$$= \int \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k}(q_i p_k F)\, dq - \int p_i F\, dq.$$

Hier verschwindet nun wieder das erste Integral und wir erhalten:

$$m\frac{d\bar{q}_i}{dt} = \bar{p}_i = \int\!\!\int p_i F\, dp\, dq. \tag{5}$$

Ganz entsprechend finden wir

$$\frac{d\bar{p}_i}{dt} = \int p_i \frac{\partial F}{\partial t}\, dp\, dq = -\int\!\!\int \frac{\partial V}{\partial q_i} F\, dq\, dp$$
$$= -\int \frac{\partial V}{\partial q_i} f(q, t)\, dq. \tag{6}$$

Wir zeigen nun mit P. Ehrenfest[42]), daß die letzte Formel (6) auch in der Quantenstatistik ihre Gültigkeit beibehält, wenn wir bei sonst gleichlautenden Definitionen von $\bar{q}_i$ und $\bar{p}_i$ (Gl. (3) und (5))

$$f(q, t) = \psi(q, t)\,\bar{\psi}(q, t) \tag{7}$$

setzen. Es wird dann

$$\bar{q}_i = \int q_i \psi\bar{\psi}\, dq, \tag{8}$$

$$\bar{p}_i = m\frac{d\bar{q}_i}{dt} = m\int q_i\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\bar{\psi} + \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial t}\psi\right)dq$$

$$= \frac{h}{4\pi i}\int q_i(-\bar{\psi}\Delta\psi + \psi\Delta\bar{\psi})\, dq,$$

letztere Umformung mit Rücksicht auf die Wellengleichung, und schließlich nach dem Greenschen Satz:

$$\bar{p}_i = \frac{h}{4\pi i}\int\left(\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial q_i} - \psi\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial q_i}\right)dq \tag{9}$$

Weiterhin ergibt sich aus der Wellengleichung:

$$\frac{d\bar{p}_i}{dt} = \frac{h}{4\pi i}\int\left\{\bar{\psi}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_i\partial t} + \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial t}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial q_i} - \psi\frac{\partial^2\bar{\psi}}{\partial q_i\partial t} - \frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial q_i}\right\}dq$$

$$= \frac{h}{4\pi i}\int\left\{\frac{h}{4\pi i m}\left(\frac{\partial\psi}{\partial q_i}\Delta\bar{\psi} - \bar{\psi}\Delta\frac{\partial\psi}{\partial q_i}\right) - \frac{2\pi i}{h}\frac{\partial V}{\partial q_i}\psi\bar{\psi} + \frac{h}{4\pi i m}\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial q_i}\Delta\psi - \psi\Delta\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial q_i}\right) - \frac{2\pi i}{h}\frac{\partial V}{\partial q_i}\psi\bar{\psi}\right\}dq.$$

Bei Anwendung des Greenschen Satzes verschwinden die Integrale über die in runden Klammern stehenden Ausdrücke und man findet

$$\frac{d\bar{p}_i}{dt} = -\int\frac{\partial V}{\partial q_i}\psi\bar{\psi}\, dq, \tag{10}$$

was nach unserer Annahme über $\psi\bar{\psi}$, Gl. (7), mit (6) übereinstimmt. Wir wollen Gl. (10) den Ehrenfestschen Satz nennen.

Die sich somit ergebende Übereinstimmung der Formeln der klassischen Statistik einerseits und der Wellenmechanik andererseits bedeutet eine wesentliche Stütze für die Deutung von $\psi\bar{\psi}$ als Wahrscheinlichkeitsfunktion, Gl. (7). Sie legt es außerdem nahe, die Wellenmechanik als eine Erweiterung der gewöhnlichen statistischen Mechanik nach der Seite der mikromechanischen Vorgänge anzusehen. Worin sich klassische und Quantenstatistik wesentlich unterscheiden, wird sich in § 4 ergeben.

Der Ehrenfestsche Satz führt zu einem bebesonders überraschenden Resultat, wenn $\psi\bar{\psi}$ ein „Wellenpaket" im Sinne von § 1 darstellt*). In diesem Falle kommt es in (10) nur auf den Wert von $\frac{dV}{dq_i}$ in demjenigen kleinen Gebiet $\bar{q}$ (charakterisiert durch die mittleren Koordinaten $\bar{q}_1, \ldots \bar{q}_{3N}$) des Konfigurationsraumes an, an welcher $\psi\bar{\psi}$ einen merklich von Null verschiedenen Wert besitzt. Es gilt daher:

$$\bar{p}_i = m\frac{d\bar{q}_i}{dt}, \quad \frac{d\bar{p}_i}{dt} = -\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_{\bar{q}}, \tag{11}$$

was besagt, daß sich ein Wellenpaket, solange es klein bleibt, gemäß den klassischen (Newtonschen) Bewegungsgleichungen bewegt. Solange also letztere Voraussetzung zutrifft, besteht keine Möglichkeit, zwischen klassischer und Quantenmechanik zu unterscheiden. Wir wollen unter diesem Gesichtspunkt zunächst zwei einfache, aber grundlegende Experimente diskutieren:

a) Denken wir uns Kathodenstrahlen durch einen Spalt austreten, so können wir mit Hilfe eines in veränderlicher Entfernung vom Spalt anzubringenden Fluoreszenzschirmes den Gang der Kathodenstrahlen hinter dem Schirm — etwa unter dem Einfluß elektrischer und magnetischer Felder — untersuchen. Will man ein solches Kathodenstrahlexperiment nach den Methoden der Wellenmechanik theoretisch behandeln, so hat man eine bündelartige Lösung der Wellengleichung zu konstruieren, welche den durch den Spalt gegebenen Randbedingungen genügt. Man kann nun ein solches Bündel mit genügender Annäherung auch als Überlagerung von einzelnen Wellenpaketen nach Art der Gl. (4), § 1 auffassen und dann die oben erhaltenen Ergebnisse anwenden. Die Breite a des Spaltes, welche die Dimensionen der Wellenpakete bestimmt, sei etwa 0,1 cm. Da wir innerhalb eines so kleinen Bereiches die elektrischen oder magnetischen Kräfte als konstant ansehen dürfen, werden also die klassischen Gleichungen (11) anwendbar sein, solange sich das Paket nicht über einen größeren Bereich ausdehnt. Nach Gl. (9), § 1 ist die Zeit T, während welcher sich die Breite des Bündels verdoppelt haben wird, zu $T = 2\pi m a^2/h$ abzuschätzen. Mit $a = 0{,}1$ cm, $m = 9{,}08 \cdot 10^{-28}$ g (Masse des Elektrons) und dem Werte von $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg/sec ergibt sich hieraus $T \simeq 10^{-2}$ sec. Während dieser Zeit werden die Elektronen bei einer Geschwindigkeit von nur 10^6 cm/sec eine Weglänge von etwa 100 m zurückgelegt haben. Eine Entscheidung zwischen den klassischen und den quantentheoretischen mechanischen Gesetzen ist also bei den gewöhnlichen Kathodenstrahlversuchen nicht möglich und die Ergebnisse des

*) Die Anwendung des Begriffs „Wellenpaket" bedeutet im Sinne der statistischen Hypothese, daß wir auf Grund unserer Erfahrungen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit angeben können, daß sich ein einzelnes Teilchen (Elektron) zu einer bestimmten Zeit in einem sehr kleinen Raumgebiet befindet. Es ist in methodischer Hinsicht wichtig zu bemerken, daß die Form des Wellenpaketes, die wir speziell voraussetzen, nicht von den Eigenschaften des Teilchens, sondern von den Experimenten abhängt, die dazu dienen, Ort (und Impuls) des Teilchens zu bestimmen (vgl. § 3).

Experiments sind daher mit der Quantentheorie völlig verträglich*).

b) Als ein weiteres, etwas komplizierteres Beispiel betrachten wir den Stern-Gerlachschen Versuch an H-Atomen. Den Konfigurationsraum bilde der 6-dimensionale Raum der Schwerpunktskoordinaten ξ, ζ, η des Systems zusammen mit den auf den Kern bezogenen relativen Koordinaten x, η, z des Elektrons. Entsprechend der Versuchsanordnung, gemäß der die Atome aus einem engen Spalt austreten, werden wir $\psi\bar{\psi}$ hinsichtlich der Schwerpunktskoordinaten ξ, η, ζ als bündel- oder paketartig annehmen. Ähnlich wie oben überzeugt man sich leicht, daß bei nicht zu engem Spalt das Wellenpaket der Schwerpunkte klein bleibt während der Zeit, in welcher die Atome den Apparat durchlaufen. Im Teilraume der x, y, z dagegen werden wir keine paketartige Verteilung voraussetzen dürfen, weil die vom Kern ausgehende Kraft stark raumabhängig ist und wir daher keinen Einfluß auf die Verteilung der Elektronen im x, η, z-Raum besitzen. Wir wollen vielmehr annehmen, daß sich die einzelnen Atome während des Versuchs in stationären Zuständen befinden; dann haben wir die zugehörige ψ-Funktion in Abschn. I, § 2, 3 berechnet.

Es soll hier der Gang der wellenmechanischen Rechnung kurz skizziert werden. Die Hamilton-Funktion des Systems lautet:

$$H = T_\mu + T_M - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2\mu c}(\mathfrak{H}, \mathfrak{k}). \quad (12)$$

Hierin bedeuten T_μ und T_M die kinetischen Energien des Elektrons (Masse μ) bzw. des Kerns (Masse M), $-\frac{e^2}{r}$ ist die potentielle Energie der Coulombschen Wechselwirkung beider; das letzte Glied ist die Wechselwirkungsenergie eines magnetischen Dipols vom Moment $\mathfrak{M} = \frac{e}{2\mu c}\mathfrak{k}$ ($\mathfrak{k}$ = mechanisches Moment) mit dem (äußeren) Magnetfelde $\mathfrak{H}$, wie es der Vorstellung eines umlaufenden Elektrons entspricht**). Um von dem klassischen Modell zur Wellengleichung überzugehen, haben wir nach I, § 4, 1 alle Impulsgrößen durch die entsprechenden Differentialoperatoren zu ersetzen; dabei geht insbesondere $\mathfrak{k} = [\mathfrak{r}, \mathfrak{p}]$ in

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\right) \cdot [r, \operatorname{grad}_{x,y,z}, \ldots]$$

über. Wir erhalten somit:

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \left[\frac{1}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \ldots\right) + \frac{1}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \ldots\right)\right]\psi \quad (13)$$
$$-\frac{e^2}{r}\psi + \frac{e}{2\mu c}\frac{h}{2\pi i}(\mathfrak{H}[\mathfrak{r}, \operatorname{grad}_{x,y,z}\psi]) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t}.$$

Gl. (13) ist bei Vernachlässigung des magnetischen Wechselwirkungsgliedes gleichbedeutend mit Gl. (45), II, § 2, c des Wasserstoff-Zweikörperproblems. Wir zerlegen nunmehr das Magnetfeld $\mathfrak{H}$ in einen homogenen Bestandteil $\mathfrak{H}^0$ und einen inhomogenen $\mathfrak{H}^1$ und wollen annehmen, daß sowohl $\mathfrak{H}^0$ wie $\mathfrak{H}^1$ mit der z- bzw. ζ-Richtung übereinstimmen; ferner möge $\frac{\partial|\mathfrak{H}^1|}{\partial\xi} = \frac{\partial|\mathfrak{H}^1|}{\partial\eta} = 0$ sein, $|\mathfrak{H}^1|$ also nur noch von ζ, nicht mehr von ξ und η abhängen*). Nunmehr führt für ψ der Ansatz zum Ziel:

$$\psi = u(x, y, z) \cdot v(\xi, \eta, \zeta). \quad (14)$$

Man erkennt nämlich, daß Gl. (13) erfüllt ist, sofern u und v den Differentialgleichungen genügen:

$$\frac{1}{2\mu}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \ldots\right) - \frac{e^2}{r}u + \frac{e}{2\mu c}|\mathfrak{H}^0|\mathfrak{k}_z[u] = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u}{\partial t}, \quad (15a)$$

$$\frac{1}{2M}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \ldots\right) + \frac{e}{2\pi c}|\mathfrak{H}^1|\frac{mh}{2\pi}v = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial v}{\partial t}; \quad (15b)$$

dabei ist berücksichtigt, daß

$$(\mathfrak{H}\mathfrak{k}) = |\mathfrak{H}|\mathfrak{k}_z(\mathfrak{H}\mathfrak{k})[\psi] = v(|\mathfrak{H}^0| + |\mathfrak{H}^1|)\mathfrak{k}_z[u] \quad (16a)$$

und in (15b) außerdem, daß

$$\mathfrak{k}_z[u] = \frac{h}{2\pi i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)u = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u}{\partial\varphi} = \frac{mh}{2\pi}u \quad (16b)$$

ist. Letztere Gl. ergibt sich aus einer einfachen Umrechnung der Differentialoperatoren einer-

*) Dieses Ergebnis läßt sich übrigens auch so interpretieren, daß bei einer Spaltbreite von 0,1 cm und einer Kathodenstrahlgeschwindigkeit von 10^8 cm/sec Beugungserscheinungen nicht nachweisbar sind. Diese treten erst auf, wenn die beugenden Hindernisse Atomdimensionen annehmen und wenn man langsame Strahlen benutzt, wie bei dem in der Einleitung erwähnten Versuch von Davisson und Germer. Die elektrostatischen Abstoßungskräfte der Elektronen aufeinander sind zu vernachlässigen.

**) Dabei haben wir die Rückwirkung des Kernes auf das Elektron sowie die Wechselwirkung des Kernes mit dem äußeren Felde in der Hamilton-Funktion (12) vernachlässigt, was für unsere Zwecke belanglos ist.

*) Die Inhomogenität $\frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial\zeta}$ ist dann parallel $\mathfrak{H}$, wie es beim Experiment im ablenkenden Teil des Magnetfeldes annähernd realisiert ist; für die Rechnung ist diese weitgehende Spezialisierung nötig, um den Ehrenfestschen Satz in der Form (11) (V Potentialfunktion!) anwenden zu können, s. unten.

seits und der Berücksichtigung des Umstandes andererseits, daß Gl. (15a) mit der „Differentialgleichung des Wasserstoff-Zeemaneffektes" übereinstimmt, deren Eigenfunktionen vom Azimut φ in der Form $e^{im\varphi}$ abhängig sind (m = magnetische Quantenzahl; vgl. hierzu III, § 2, 2). Nunmehr läßt sich auf (15b) nach unserer Voraussetzung über die allgemeine Gestalt der Lösung v („bündelartige" Lösung) der Ehrenfestsche Satz anwenden (dabei vertritt $|\mathfrak{H}^1|$ für das spezielle Kraftfeld die Stelle der Potentialfunktion V in Gl. (11)). Aus (15b) liest man unmittelbar ab:

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = \frac{d^2\eta}{dt^2} = 0, \qquad M\frac{d^2\zeta}{dt^2} = -\frac{eh}{4\pi\mu c} m\left(\frac{\partial |\mathfrak{H}^1|}{\partial \zeta}\right)_{\bar{\xi},\,\bar{\eta},\,\bar{\zeta}}. \tag{17}$$

Dieses Resultat ist in vollkommener Übereinstimmung mit der früheren Theorie und wird durch das Experiment von Stern und Gerlach bestätigt*).

Wir haben das Beispiel der Stern-Gerlachschen Versuche vor allem deswegen angeführt, weil man durch dasselbe leicht zu einer wichtigen, die statistische Auffassung der ψ-Funktion betreffenden Folgerung geführt wird. Die gewonnene Lösung, die wir mit ψ_m bezeichnen wollen (die vollständige Bezeichnung wäre $\psi_{n\,l\,m}$), ist eine partikuläre Lösung unserer ursprünglichen Differentialgleichung (13), weil sie Atomsystemen entspricht, die alle dieselbe magnetische Quantenzahl m besitzen. Wir gelangen zu einer allgemeineren Lösung, indem wir

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m \tag{18}$$

setzen, wobei c_m beliebige komplexe Konstanten sind. Wenn wir voraussetzen, daß die bündelartigen Lösungen ψ_m in demjenigen Teil des ζ, η, ζ-Raumes, der dem Strahlengang vor Eintritt der Atome in das ablenkende Magnetfeld entspricht, wesentlich zusammenfielen, so wird sich das ursprüngliche Bündel gemäß (17) nach Durchquerung des Feldes nach Maßgabe der Quantenzahlen m in eine Anzahl $(2m+1)$ Strahlen zerlegt haben. Wir wollen annehmen, daß die Auflösung des primären Strahles durch das Magnetfeld eine vollständige ist, d. h. daß wir jenseits des Feldes einzelne Raumgebiete G_m unterscheiden können, in denen jeweils nur noch eine der Lösungen ψ_m merklich von Null verschieden ist; dort gilt mit beliebiger Annäherung: $\psi = c_m \psi_m$. Nun ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schwerpunkte der Atome im Zustand m offenbar der Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins der einzelnen Zustände m proportional. Da nun erstere nach unserer grundlegenden Hypothese durch $\psi\bar{\psi}$ gegeben ist, so gelangen wir zwangsläufig zu dem wichtigen Resultat, daß, wenn wir die ψ_m als normiert voraussetzen, $c_m \bar{c}_m = |c_m|^2$ die (relative) Anzahl der Atome im Quantenzustand m bedeutet. Dieses Resultat, das wir als allgemeingültig ansehen dürfen, ist zuerst von M. Born[43]) ausgesprochen worden*).

*) Vom Elektronenspin, der für die Deutung des Stern-Gerlachschen Experimentes allerdings sehr wesentlich ist, ist dabei natürlich abzusehen.

§ 3. Zusammenhang der statistischen Quantentheorie mit dem Experiment. Die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation.

Es ist für die statistische Quantentheorie in hohem Maße charakteristisch, daß sich ihre Gesetze auf eine genaue Analyse der experimentell gegebenen Tatsachen gründen. Es soll deshalb die physikalische Bedeutung der Wahrscheinlichkeitsgesetze hier nochmals vom Standpunkte des Experiments oder richtiger: des Gedankenexperiments genauer diskutiert werden. Daß die begriffliche Analyse von bloßen Gedankenexperimenten die physikalische Wissenschaft vielfach gefördert hat, dafür liefert die Entwicklung der Thermodynamik und der Relativitätstheorie bekanntlich schönste Beispiele.

Wir denken uns (mit Heisenberg) ein Experiment, dessen Zweck es ist, den Ort eines Elektrons im Atom zu bestimmen. Ein solches können wir im Prinzip ausführen, indem wir das Atom durch ein Mikroskop „photographieren". Die Genauigkeit der Beobachtung wird dabei wesentlich von der Wellenlänge des benutzten Lichts abhängen, da bei der Kleinheit des Objekts die Beugung des Lichts eine maßgebende Rolle spielt; prinzipiell wird man aber die Genauigkeit der Ortsbestimmung bei Anwendung von γ-Strahlen beliebig steigern können (Heisenbergs „γ-Strahl-Mikroskop") und es steht daher nichts im Wege, den Ort eines Elektrons einmal beliebig genau zu bestimmen. Um die Gesetze der Elektronenbewegungen zu erkennen, genügt eine einmalige Beobachtung allerdings nicht. Dennoch würde es zwecklos sein, die Beobachtung des Atoms ein zweites Mal zu wiederholen, da das Atomsystem bei der ersten Beobachtung infolge des Comptonschen Rückstoßes des Lichts auf die Elektronen merkliche Störungen erfahren hat. War das beobachtete Elektron ursprünglich in einer „gequantelten Bahn" (was den periodischen oder bedingtperiodischen Bahnen der früheren Theorie entspricht), so befindet es sich nach der ersten Be-

*) Wir haben dasselbe bereits in Abschn. IV hypothetischerweise erwähnt.

obachtung infolge des Strahlungsstoßes vielleicht — und zwar je härter die Strahlung, desto wahrscheinlicher — auf einer „Hyperbelbahn", deren Gesetze mit denen der gequantelten Bahn in keiner unmittelbaren Beziehung stehen.

Man bemerkt schon hier die allgemeine Gesetzmäßigkeit: je genauer die Ortsbestimmung, desto ungenauer die Bestimmung der Geschwindigkeit bzw. des Impulses des Elektrons, und umgekehrt; denn je kleiner die Wellenlänge des benutzten Lichts bei der Beobachtung des Ortes, desto größer der Impuls h/λ der Lichtquanten und mithin die Störung der ursprünglichen Elektronenbewegung, desto ungenauer also die Ermittlung des Impulses. Bezeichnen wir die Genauigkeit der Bestimmung einer Koordinate q_i mit Δq_i (Δq_i sei etwa der mittlere Fehler bei der Ortsbestimmung), diejenige des Impulses p_i mit Δp_i, so besteht nach Heisenberg (l. c.) ganz allgemein die Beziehung (Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation[44]):

$$\Delta p_i \, \Delta q_i \simeq h. \tag{1}$$

1. Zunächst richten wir unser Augenmerk allein auf die Tatsache, daß es im Prinzip möglich ist, eine beliebig genaue Ortsbestimmung (unter gleichzeitigem Verzicht auf die Impulsbestimmung) durchzuführen. Dann kann die statistische Methode folgendermaßen formuliert werden: Die Atome — wir denken der Einfachheit halber an H-Atome — seien in sehr vielen Exemplaren vorhanden, deren jedes (innerhalb bestimmter Grenzen) dieselbe Vorgeschichte gehabt hat und die sich gegenseitig nicht beeinflussen. Zu einer bestimmten Zeit t_1 beobachte man eine große — im Vergleich zur Gesamtzahl der Atome aber unmerklich kleine — Anzahl derselben und bestimme deren Konfigurationen; es sei $f(q, t_1)\, d\tau$ der Bruchteil der Beobachtungen, für welche sich q als dem kleinen räumlichen Bereich $d\tau$ angehörig ergibt. Zu einer anderen Zeit t_2 verfahre man ebenso mit einer anderen Gruppe von Atomen und erhält so $f(q, t_2)$. Wiederholt man das Verfahren oft genug, so läßt sich die Verteilungsfunktion $f(q, t)$ empirisch konstruieren; diese identifizieren wir mit $\psi\bar{\psi}$.

Nach Definition muß

$$\int f(q,t)\, d\tau = 1, \tag{2}$$

also unabhängig von t sein. Da das allgemeine Integral der Wellengleichung in der Form $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ darstellbar ist, so bedeutet diese Forderung mit Rücksicht auf die Orthogonalität der ψ_n die Bedingung für die c_n:

$$\int \psi\bar{\psi}\, d\tau = \sum_m |c_n|^2 = 1, \tag{3}$$

was nach der am Schluß der vorigen § 2 gegebenen Deutung der c_n unmittelbar verständlich ist. Wir haben sodann die im vorangehenden Abschnitt IV angestellten Überlegungen, die Schrödinger zu einer elektrodynamischen Auffassung der Wellenfunktion ψ geführt haben, vom Standpunkte der Statistik zu revidieren. Betrachten wir ein Ensemble von Atomen, welche nur in zwei Quantenzuständen 1 und 2 mit den Energien W_1 und W_2 vertreten sind, so haben wir

$$\psi = c_1 u_1 e^{\frac{2\pi i}{h} W_1 t} + c_2 u_2 e^{\frac{2\pi i}{h} W_2 t} \tag{4}$$

zu setzen. Dann ist nach Annahme

$$f(q,t) = \psi\bar{\psi} = |c_1|^2 |u_1|^2 + |c_2|^2 |u_2|^2 + 2\,\Re\left\{c_1 \bar{c}_2 u_1 \bar{u}_2 e^{\frac{2\pi i}{h}(W_1 - W_2)t}\right\}, \tag{5}$$

$$(|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1),$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Konfiguration „q" beobachtet wird, d. h. daß die beobachteten Koordinaten des einen oder andern Atomsystems zu einer vorgegebenen Zeit t in einen infinitesimalen Bereich $d\tau$ zu liegen kommen, wenn die (etwa nach der Methode von Stern und Gerlach) beobachteten relativen Häufigkeiten der Zustände 1 und 2 durch $|c_1|^2$ und $|c_2|^2$ gegeben sind. Auch das periodische Glied in (5) fügt sich dieser Auffassung zwanglos ein. Es bedeutet, daß die Konfigurationswahrscheinlichkeit des Gesamtsystems nicht allein durch die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Quantenzustände bestimmt ist, sondern daß für diese noch weitere physikalische Bestimmungsstücke maßgebend sind. Als solche kommen offenbar Phasenbeziehungen zwischen den Atomen in Betracht, welche in (5) statistisch zusammengefaßt sind. Diese Phasenbeziehungen werden sich aber in den Experimenten nur dann bemerkbar machen, wenn man in scharf definierten relativen zeitlichen Abständen die Konfigurationen beobachtet. Beobachtet man indessen zu regellosen Zeiten, so muß der Einfluß des periodischen Gliedes verschwinden; dann ist $f(q, t)$ durch seinen zeitlichen Mittelwert $\overline{f(q,t)}$ zu ersetzen, wozu das mittlere Glied wegen seines zeitlich periodischen Charakters keinen Beitrag liefert. Demgemäß können wir die Konstanten $c_n = \sqrt{w_n}\, e^{i\delta_n}$ setzen, wobei die reelle positive Größe w_n die „Wahrscheinlichkeit des Zustandes n" angibt, während wir δ_n als die „Phase der Atome im Zustande n" bezeichnen können. Noch deutlicher werden die Verhältnisse, wenn wir in die Phase den zeitabhängigen Exponentialfaktor mit aufnehmen und schreiben

$$C_n = c_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} = \sqrt{w_n}\, e^{i\varphi_n} = \sqrt{w_n}\, e^{i\left(\delta_n + \frac{2\pi W_n t}{h}\right)}. \tag{6}$$

Die Phase φ_n ändert sich dann linear in der Zeit und zwar mit der Winkelgeschwindigkeit $2\pi W_n/h$, die relative Phase $\varphi_n - \varphi_m$ zweier Zustände n und m also mit der Geschwindigkeit $2\pi(W_n - W_m)/h$. Sind die W_n unter sich inkommensurabel so werden sich alle φ_n verschieden rasch ändern und zwar so, daß sich die einzelnen Werte von φ_n schließlich statistisch gleichmäßig verteilen. Diese Tatsache ist sehr wichtig, denn es wird häufig vorkommen, daß die φ_n gänzlich unbekannt sind, z. B. wenn sich die Atome im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dann wird bei der Mittlung offenbar

$$\overline{C_n \bar{C}_m} = 0\,, \quad n \neq m\,, \tag{7a}$$

während

$$\overline{C_n \bar{C}_n} = w_n \tag{7b}$$

ist*). Wir werden bei der Behandlung der Atome im Strahlungsfelde eine wichtige Anwendung der Gln. (7) kennen lernen (§ 5).

Allerdings sind wir nach dieser rein statistischen Auffassung außerstande, uns in analoger Weise wie Schrödinger die Intensitäten von Spektrallinien zu deuten. Diese Fragen erwachsen aber bereits dem Boden der Quantenelektrodynamik und können daher, wie schon erwähnt, innerhalb des hier allein zu erörternden Fragenkomplexes der Quantenmechanik keine Erledigung finden.

2. Wir wenden uns hiermit zur Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation (1) zurück und fassen die dort angegebene Methode des γ-Strahlmikroskops näher ins Auge[44]). Die optische Achse des Systems nehmen wir als z-Achse an, das einfallende Licht sei ein paralleles Strahlenbündel der Wellenlänge λ längs dieser Achse. Nach der Theorie der optischen Instrumente ist die Genauigkeit, mit der die x- bzw. y-Koordinate eines Objekts beobachtet werden kann, aus der Wellenlänge des benutzten Lichts und der sog. numerische Apertur $\varepsilon = \sin\alpha$ des Mikroskops berechenbar, wobei α der halbe Öffnungswinkel des vom Objekt ausgehenden in das Mikroskop gelangenden Strahlenkegels ist; und zwar ist der mittlere Fehler in der Bestimmung etwa der x-Koordinate:

$$\Delta x \simeq \frac{\lambda}{2\varepsilon} = \frac{\lambda}{2\sin\alpha}\,. \tag{8}$$

*) Anders liegen die Verhältnisse, wenn die W_n kommensurabel sind; denn dann kehren die ursprünglich stattgehabten Phasenbeziehungen periodisch wieder. Diese Verhältnisse treten indessen nur beim harmonischen Oszillator auf und bedingen für diesen eine ganz ausgezeichnete Stellung in der Quantentheorie. Wichtiger ist der Fall der Entartung, wo mehrere W_n unter sich gleich sind. Dann läßt sich nicht auf diesem Wege die apriorische Unabhängigkeit der zugehörigen Phasen begründen; man wird trotzdem nicht daran zweifeln, daß die Gln. (7a) und (7b) Gültigkeit haben.

Der Winkel α, der nicht beliebig klein gemacht werden darf, bedingt aber andererseits eine Ungenauigkeit in der Bestimmung der Richtung des am Elektron abgebeugten Lichtquants, da der Weg, auf dem das Lichtquant von Objekt (Elektron) durch das Instrument in das Auge des Beobachters oder in die Photozelle gelangt, mit einer durch den Öffnungswinkel gegebenen Ungenauigkeit behaftet ist. Indem wir die Störung der Elektronenbewegung durch die Beobachtung abzuschätzen versuchen, stützen wir uns auf den Impulssatz und setzen die Impulsänderung des Elektrons gleich derjenigen des Lichtquants. Vor der Streuung am Elektron war die p_x-Komponente des Lichtquants gleich 0, nach derselben liegt sie, da der Impulsvektor h/λ jedenfalls innerhalb des Öffnungskegels liegt, zwischen den Grenzen $\pm \frac{h}{\lambda}\sin\alpha$. Daher wird auch die Genauigkeit der Impulsänderung des Elektrons in der x-Richtung mit einem mittleren Fehler

$$\Delta p_x \simeq 2\,\frac{h\varepsilon}{\lambda} = 2\,\frac{h}{\lambda}\sin\alpha \tag{9}$$

behaftet sein. Aus (8) und (9) ergibt sich dann unmittelbar und im Einklang mit der Heisenbergschen Relation (1)*):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \simeq h\,. \tag{10}$$

Das linksstehende Produkt ist ein Maß für die Genauigkeit, die wir in der Ermittlung der Elektronenbewegung erreichen; dieser wird also durch die universelle Größe h eine prinzipielle untere Schranke gesetzt. Wollte man diese weiter unterschreiten, so müßte entweder das Licht bei noch so kleiner Wellenlänge keine quantenhafte Impulsstöße übertragen oder aber bei noch so großer Wellenlänge keine Beugungserscheinungen zeigen. Beides ist aber in der Natur unlösbar miteinander verbunden. Wir sehen daher, daß die tiefliegende Heisenbergsche Relation unmittelbar mit dem Dualismus von Welle und Korpuskel zusammenhängt. Offenbar handelt es sich hierbei nicht um eine zufällige, durch den gegenwärtigen Stand der Experimentierkunst bedingte, sondern um eine prinzipielle in der Natur selbst gelegene Schranke möglicher physikalischer Erfahrung.

Der Dualismus von Wellen und Korpuskeln kommt in dem eben beschriebenen Experiment speziell als ein solcher von Lichtwellen und

*) Die absolute Impulsgröße des Elektrons könnte z. B. durch den bei der Streuung des Lichts am Elektron auftretenden Comptoneffekt ermittelt werden. Um diesen möglichst genau zu erhalten wird man langwelliges Licht benutzen; dann wird aber die Bestimmung des Orts sehr ungenau und es gilt wieder die Relation (10).

Lichtquanten zur Geltung. Da indessen, wie wir sahen, in bezug auf diesen zwischen Licht und Materie kein Unterschied besteht, so werden sich dieselben Schwierigkeiten auch bei Materiewellen bemerkbar machen. Tatsächlich können wir prinzipiell eben so gut wie mit Hilfe von optischen Instrumenten durch Elektronenstoßexperimente Ort und Geschwindigkeit der Elektronenbewegung zu ermitteln suchen. Dann würde für die Ortsbestimmung die Wellenlänge der de Broglieschen Welle, für die Impulsbestimmung die quantenhafte Impulsübertragung zwischen stoßendem und in seiner Bahn gestörten Elektron maßgebend sein. Der Zusammenhang dieses Dualismus mit der Heisenbergschen Relation kann nun an einem sehr einfachen Beispiel weiter verdeutlicht werden. Wir denken uns eine in gegebener Richtung — sagen wir z-Richtung — fortschreitende ebene Elektronenwelle. Versucht man diese zu begrenzen, indem man ihr einen Spalt entgegenstellt, so entstehen Beugungserscheinungen. Sei Δx die Breite des Spaltes in der x-Richtung, so treten die beiden ersten Interferenzstreifen verschiedener Intensität unter einem Winkel Θ auf, der durch die bekannte Formel

$$\Delta x \cdot \sin \Theta = \pm \frac{\lambda}{2} \qquad (11)$$

gegeben ist. Δx ist zugleich ein Maß für die Genauigkeit, mit der wir den Ort angeben können, an welchem ein Elektron den Spalt passiert. Andererseits bedeutet die Beugung eine Ungenauigkeit in der Angabe der x-Komponente des Impulses; als deren Maß Δp_x können wir die doppelte Impulskomponente ansehen, welche einer Ablenkung um den Winkel Θ entspricht:

$$\Delta p_x \simeq 2p \sin \Theta = 2 \frac{h}{\lambda} \sin \Theta . \qquad (12)$$

Aus (11) und (12) ergibt sich wieder $\Delta x \cdot \Delta p \simeq h$. Ersichtlich besteht aber für die simultane Bestimmung der x- und y-Koordinate (und für die entsprechenden Impulse) keine analoge Schranke, da die Begrenzung des Spalts ja beliebig gewählt werden kann. Begrenzen wir hingegen den Wellenzug in seiner Fortpflanzungsrichtung, d. h. betrachten wir einen endlichen Wellenzug von der Länge Δz, so ergibt die Fourieranalyse eine Unbestimmtheit in der Wellenlänge und mithin der Impulskomponente p_z, welche analog der Bedingung $\Delta z \cdot \Delta p_z \simeq h$ genügt (vgl. § 4). Natürlich gelten alle diese Betrachtungen ebenso für Lichtwellen, da auch für diese die Wellenlänge-Impuls-Relation $\lambda p = h$ besteht. Wir werden im folgenden § 4 zeigen, wie sich die Heisenbergsche Relation dem allgemeinen Schema der statistischen Quantentheorie einfügt.

§ 4. Ausdehnung der Statistik auf die Impulsverteilung.

Da es demnach nicht möglich ist, die Konfigurations- und Impulsvariabeln eines mechanischen Systems gleichzeitig exakt zu bestimmen, läßt sich in der Quantenstatistik eine Wahrscheinlichkeitsfunktion $F(p, q, t)$ wie in der klassischen Statistik nicht definieren. Man wird aber trotzdem erwarten dürfen, daß sich ebenso wie die Verteilung der Konfigurationen auch die Verteilung der Impulse wird angeben lassen. Sei $g(p, t)$ die Wahrscheinlichkeit, daß sich das System zur Zeit t an der durch $p = (p_1, \ldots, p_{3N})$ bezeichneten Stelle innerhalb des infinitesimalen Bereichs $dp = dp_1 \cdot dp_2 \ldots dp_{3N}$ befindet, so wird man analog (7), § 2 erwarten, daß sich ebenso wie $f(q, t)$ auch $g(p, t)$ aus einer Amplitude $\varphi(p, t)$ und deren konjugiert-komplexen Größe $\bar{\varphi}(p, t)$ zusammensetzt, so daß gilt:

$$g(p, t) = \varphi(p, t)\, \bar{\varphi}(p, t) \qquad (1)$$

$\varphi(p, t)$ hängt dabei in einer sogleich noch näher zu bestimmenden Weise mit $\psi(q, t)$ zusammen.

Die Funktion $\varphi(p, t)$ ist leicht anzugeben, wenn es sich um den Fall der kräftefreien Translationsbewegung handelt. Sie ist dann nichts anderes als der Amplitudenfaktor, welcher bei der Fourieranalyse der Wahrscheinlichkeitsfunktion $\psi(q, t)$ des zugehörigen de Broglieschen Schwingungszustandes auftritt. Im dreidimensionalen Raume ist (dreifaches Fourierintegral):

$$\psi(q, t) = \frac{1}{\sqrt{h^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int e^{\frac{2\pi i}{h}(p_x x + p_y y + p_z z)}\, \varphi(p, t)\, dp_x\, dp_y\, dp_z \qquad (2a)$$

$$(p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2, \quad q^2 = x^2 + y^2 + z^2)$$

und durch Umkehrung:

$$\varphi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{h^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int e^{-\frac{2\pi i}{h}(p_x x + p_y y + p_z z)}\, \psi(q, t)\, dx\, dy\, dz . \qquad (2b)$$

Da $\psi(q,t)$ rein periodisch in der Zeit mit der Frequenz $\nu = E/h = p^2/2mh$ ist, so gilt das Gleiche auch für $\varphi(p,t)$. Die Formeln (2a) und (2b) lassen sich nun aber, wie Jordan und Dirac[45]) gezeigt haben, formal unmittelbar auf den allgemeinen Fall eines Systems von $3N$ Freiheitsgraden und einer beliebigen vorgegebenen Hamiltonschen Funktion übertragen, so daß gilt:

$$\psi(q,t) = \frac{1}{\sqrt{h^{3N}}} \int \cdots \int e^{\frac{2\pi i}{h} \sum_{i=1}^{3N} p_i q_i} \varphi(p_i,t)\, dp_1 \ldots dp_{3N}, \tag{3a}$$

$$\varphi(p,t) = \frac{1}{\sqrt{h^{3N}}} \int \cdots \int e^{-\frac{2\pi i}{h} \sum_{i=1}^{3N} p_i q_i} \psi(q,t)\, dq_1 \ldots dq_{3N}. \tag{3b}$$

Die Behauptung ist nun, daß die hiermit definierte Funktion $g = \varphi\bar{\varphi}$ die Wahrscheinlichkeit der Impulskonfigurationen angibt.

Wir prüfen diese Behauptung, indem wir zunächst zeigen, daß für die analog zu $\bar{q}_i$, Gl. (8), § 2 definierte mittlere Impulsgröße

$$\bar{p}_i = \int p_i \varphi\bar{\varphi}\, dp \tag{4}$$

der gewöhnliche Zusammenhang $\bar{p}_i = m\frac{d\bar{q}_i}{dt}$ besteht. Wir beschränken uns bei diesem Nachweis auf den Fall eines einzigen Freiheitsgrades. Dann können wir $\bar{p}$ mit Rücksicht auf (3b) umformen:

$$\bar{p} = \int p \varphi\bar{\varphi}\, dp = \frac{1}{\sqrt{h}} \int p\, \bar{\varphi}\, dp \int e^{-\frac{2\pi i}{h} pq} \psi\, dq$$

$$= -\frac{h}{2\pi i} \frac{1}{\sqrt{h}} \int \bar{\varphi}\, dp \int \psi \frac{\partial}{\partial q} e^{-\frac{2\pi i}{h} pq} dq$$

und weiter durch partielle Integration und Anwendung von (3a):

$$= \frac{h}{2\pi i} \frac{1}{\sqrt{h}} \int \bar{\varphi}\, dp \int \frac{\partial \psi}{\partial q} e^{-\frac{2\pi i}{h} pq} dq$$

$$= \frac{h}{2\pi i} \int \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q} dq,$$

oder da $\bar{p}$ nach (4) reell, also gleich seinem konjugiert-imaginären Wert ist:

$$\bar{p} = \frac{h}{4\pi i} \int \left(\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial q} \right) dq,$$

was mit Gl. (9), § 2 übereinstimmt, w. z. b. w.

Von besonderem Interesse ist es aber, daß sich auf Grund (3a) und (3b) die Heisenbergsche Ungenauigkeitsrelation (1), § 3 allgemein beweisen und verschärfen läßt. Damit ist zugleich der Punkt berührt, in dem sich die klassische Statistik von der Quantenstatistik wesentlich unterscheidet. Während nämlich in ersterer die mittleren Fehlergrößen Δp_i und Δq_i keinen einschränkenden Bedingungen unterworfen sind, greift in der Quantenstatistik für beliebige Paare kanonisch konjugierter Größen die Ungenauigkeitsrelation Platz.

Wir wollen hier den Beweis derselben nur für einen Freiheitsgrad, für diesen aber in vollkommener Allgemeinheit durchführen. Neben den mittleren Werten $\bar{q}$, $\bar{p}$ von Koordinate und Impuls:

$$\bar{q} = \int q \psi\bar{\psi}\, dq, \quad \bar{p} = \int p \varphi\bar{\varphi}\, dp$$

definieren wir die mittleren Fehlergrößen Δq und Δp durch:

$$\tfrac{1}{2}(\Delta q)^2 = \int (q - \bar{q})^2 \psi\bar{\psi}\, dq, \tag{5a}$$

$$\tfrac{1}{2}(\Delta p)^2 = \int (p - \bar{p})^2 \varphi\bar{\varphi}\, dp. \tag{5b}$$

Unsere Behauptung ist dann (verschärfte Ungenauigkeitsrelation):

$$\Delta q \cdot \Delta p \geqq \frac{h}{2\pi}. \tag{6}$$

Führen wir die Abkürzungen ein:

$$q - \bar{q} = x, \qquad p - \bar{p} = y$$

$$\Psi(x) = \psi(q)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\bar{p}q} = \psi(x + \bar{q})\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\bar{p}(x+\bar{q})}$$

$$\Phi(y) = \varphi(p)\, e^{\frac{2\pi i}{h}\bar{q}(p-\bar{p})} = \varphi(y + \bar{p})\, e^{\frac{2\pi i}{h}\bar{q}y},$$

so können wir statt (5) schreiben:

$$\tfrac{1}{2}(\Delta q)^2 = \int x^2 \Psi(x)\, \bar{\Psi}(x)\, dx, \tag{7a}$$

$$\tfrac{1}{2}(\Delta p)^2 = \int y^2 \Phi(y)\, \bar{\Phi}(y)\, dy, \tag{7b}$$

und für Ψ und Φ gelten die analog (3a) und (3b) gebildeten Relationen:

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int e^{\frac{2\pi i}{h} xy} \Phi(y)\, dy \tag{8a}$$

$$\Phi(y) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int e^{-\frac{2\pi i}{h} xy} \Psi(x)\, dx. \tag{8b}$$

Den Ausdruck für Δp unterwerfen wir nun einer weitgehenden Umformung. Zunächst erhält man aus (7a) und (8b):

$$\tfrac{1}{2}(\Delta p)^2 = \frac{1}{\sqrt{h}} \int y^2 \bar{\Phi}\, dy \int e^{-\frac{2\pi i}{h} xy} \Psi\, dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{h}} \int \bar{\Phi}\, dy \int \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{-\frac{2\pi i}{h} xy} \Psi\, dx,$$

und hieraus durch zweimalige partielle Integration, Anwendung von (8a), und darauffolgender nochmaliger partieller Integration:

$$= \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{h}} \int \bar{\Phi} dy \int \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} e^{-\frac{2\pi i}{h} xy} dy$$

$$= \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \int \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \bar{\Psi} dy = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \int \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial x} dx.$$

Nun ist aber sicherlich

$$\frac{x}{(\Delta q)^2} \Psi + \frac{\partial \Psi}{\partial x}^2 = \frac{x^2}{(\Delta q)^4} \Psi \bar{\Psi} + \frac{x}{(\Delta q)^2} \frac{d}{dx} (\Psi \bar{\Psi}) + \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial x} \geq 0;$$

folglich:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial x} \geq -\frac{x^2}{(\Delta q)^4} \Psi \bar{\Psi} - \frac{d}{dx} \left\{ \frac{x}{(\Delta q)^2} \Psi \bar{\Psi} \right\} + \frac{1}{(\Delta q)^2} \Psi \bar{\Psi}$$

und daher mit Rücksicht auf (7a) und $\int \Psi \bar{\Psi} dx = 1$:

$$\frac{1}{2} (\Delta p)^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \int \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial x} dx \geq \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{2 (\Delta q)^2},$$

woraus unmittelbar die zu beweisende Beziehung (6) hervorgeht.

§ 5. Atom im Strahlungsfeld.

A. Einstein[46]) hat in den Jahren 1916/17 eine einfache und tiefdringende Begründung des Planckschen Strahlungsgesetzes gegeben. Die quantentheoretischen Voraussetzungen dieser Ableitung sind dieselben wie diejenigen, welche Bohr seiner Theorie der Atome zugrunde gelegt hat, nämlich die Existenz stationärer Zustände und das Korrespondenzprinzip; es ist daher für die Einsteinsche Ableitung charakteristisch, daß die durch die klassische Theorie geforderten Prozesse quantentheoretisch in der Form von Wahrscheinlichkeitsgesetzen für das Eintreten von Elementarprozessen zum Ausdruck gelangen. Einstein nimmt in Analogie zur klassischen Theorie dreierlei Elementarprozesse an:

1. Spontane Emission. Befindet sich ein Atom in einem angeregten Zustande W_m, so besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom in dem Zeitelement dt unter Emission eines Lichtquants $h\nu = W_m - W_n$ spontan in einen Zustand W_n übergeht, sofern $W_n < W_m$ ist. Die Häufigkeit dieses Prozesses ist der Zahl der Atome N_m im Zustande W_m proportional, ist aber für ein einzelnes Atom unabhängig davon, wie lange sich das Atom schon im Zustande W_m befunden hat. Wir setzen mit Einstein die Zahl der in dt stattfindenden Prozesse gleich

$$A_{mn} N_m \, dt. \tag{1}$$

2. Die Reaktion des Atoms auf ein vorhandenes Strahlungsfeld besteht darin, daß durch die Strahlung erzwungene Übergänge sowohl in der Richtung $m \to n$ wie auch $n \to m$ induziert werden:

a) Erzwungene Emission (oder negative Absorption). Die Häufigkeit dieser Prozesse $m \to n$ wird wie in der klassischen Theorie proportional der Strahlungsdichte $\varrho(\nu)$ gesetzt und analog (1) definiert durch

$$B_{mn} N_m \varrho(\nu) \, dt. \tag{2a}$$

b) Absorption $n \to m$ mit der Häufigkeit

$$B_{nm} N_n \varrho(\nu) \, dt. \tag{2b}$$

Die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten A_{mn}, B_{mn} und B_{nm} sind dabei für den betreffenden Übergang charakteristische Größen (Matrizen), welche nur von der Beschaffenheit des atomaren Systems abhängen („a priori-Wahrscheinlichkeiten").

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird nun pro dt die Zahl der Übergänge $m \to n$ gleich der Zahl der Übergänge $n \to m$ sein müssen:

$$A_{mn} N_m = (B_{nm} N_n - B_{mn} N_m) \varrho(\nu); \tag{3}$$

ferner wird für die Verteilungszahlen N die Boltzmannsche Verteilung gelten:

$$\frac{N_m}{N_n} = e^{-\frac{W_m - W_n}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{4}$$

In den Annahmen (3) und (4) ist nun in der Tat das Plancksche Strahlungsgesetz enthalten, wenn man im Sinne des Korrespondenzprinzips fordert, daß die quantentheoretische Strahlungsformel im Grenzfalle hoher Temperatur (bzw. langwelliger Strahlung) in das klassisch ableitbare Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz asymptotisch übergeht. Gemäß dieser Forderung müssen für die Übergangswahrscheinlichkeiten die Beziehungen bestehen:

$$B_{nm} = B_{mn} \tag{5a}$$

$$A_{nm} = B_{nm} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}. \tag{5b}$$

Es ist nun umgekehrt in den Gl. (3), (4), (5a) und (5b) das quantentheoretische Strahlungsgesetz enthalten. Wenn es daher gelänge, ohne explizite Benutzung des Korrespondenzprinzips die Gln. (5a) und (5b) aus quantentheoretischen Prinzipien abzuleiten, so wäre damit zugleich eine Ableitung der Planckschen Formel ohne weitere Hilfsannahme gegeben.

Es leuchtet indessen ein, daß die in diesem Abschnitt entwickelten quantentheoretisch-statischen Gesetze noch nicht ausreichend sind, um dieses Problem erfolgreich zu behandeln. Unsere Methoden bieten offenbar keine Handhaben, die spontanen Emissionen theoretisch zu erfassen: ein Atom, welches, allen äußeren Einflüssen entzogen, sich in irgendeinem Zustande befindet, würde diesen zufolge darin dauernd beharren, gleichgültig ob sich das Atom im Grundzustande befindet oder angeregt ist. Wir werden somit an eine Grenze der Leistungsfähigkeit unserer Methoden geführt. Es ist Dirac[47]) gelungen, die hier zutagetretenden tiefliegenden Schwierigkeiten zu überwinden. Doch können wir auf die Diracschen Untersuchungen, welche die eigentlichen Grundlagen einer Quantentheorie der Strahlung bilden (Quantisierung des elektromagnetischen Wechselfeldes einer Hohlraumstrahlung), hier nicht mehr eingehen.

Dagegen wollen wir zum Schlusse dieses Abschnittes noch zeigen, daß sich die Einsteinschen B_{nm} und B_{mn} nach den Methoden der Störungstheorie von Abschn. III, § 1 berechnen lassen und daß sich auch hierbei die statistische Hypothese bewährt.

Wir berechnen die Störung, welche ein System von Atomen erfährt, wenn dasselbe während einer endlichen Zeitdauer $0 \leqq t \leqq T$ mit Licht bestrahlt wird. Die Strahlung setzen wir dabei der Einfachheit halber als polarisiert voraus, doch möge dieselbe eine beliebige spektrale Energieverteilung besitzen. Vor der Bestrahlung sei die statistische Verteilung der Atome auf die einzelnen stationären Zustände n durch

$$\psi = \sum_n a_n u_n(q) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \tag{6a}$$

gegeben; während der Bestrahlung sei (vgl. III, § 1; Gln. (2) und (3)):

$$\psi = \sum_n c_n(t)\, u_n(q) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t}, \tag{6b}$$

wobei ψ der Schwingungsgleichung genügt:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H^0[\psi] + \eta(q)\, E(t)\, \psi; \tag{7}$$

hierin bedeutet H^0 die Hamiltonfunktion des unbestrahlten Atomsystems, $\eta(q)$ das elektrische Moment des Atoms in Richtung der elektrischen Kraft des Strahlungsfeldes (q repräsentiert die kartesischen Koordinaten der Elektronen des Systems), $E(t)$ die absolute Größe des elektrischen Vektors. Es ist also $E(t) = 0$ für $t < 0$ und $t > T$, ferner $c_n(0) = a_n$. Die Änderung der Anzahl der Atome im Zustand n infolge der Bestrahlung während der Zeit t ist dann

$$\Delta N_n = N(|c_n|^2 - |a_n|^2) \tag{8}$$

($N = \sum_n N_n$ = Gesamtzahl der Atome).

Nach (7) ist die Störungsfunktion $H^1 = \eta(q) \cdot E(t)$ und nach III, Gl. (5), (6a) und (6b) daher

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{dc_n}{dt} = \sum_m c_m \eta_{nm} E(t)\, e^{2\pi i \nu_{nm} t}, \tag{9}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \eta_{nm} &= \int \eta(q)\, u_m(q)\, \tilde{u}_n(q)\, d\tau, \\ h\nu_{nm} &= W_m - W_n. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Gl. (9) enthält noch keine Vernachlässigung, kann aber nur auf dem Wege einer sukzessiven Approximation gelöst werden. Man erhält eine erste Näherung $c_n^{(1)}(t)$, indem man rechterhand die c_m durch ihre Anfangswerte a_m zur Zeit $t = 0$ ersetzt und integriert:

$$c_n^{(1)}(t) = a_n + \frac{2\pi i}{h} \sum_m a_m \eta_{nm} \int_0^t E(t)\, e^{2\pi i \nu_{nm} t}; \tag{11}$$

ebenso eine zweite Näherung:

$$c_n^{(2)}(t) = a_n + \frac{2\pi i}{h} \sum_m \eta_{nm} \int_0^t c_n^{(1)}(t)\, E(t)\, e^{2\pi i \nu_{nm} t}\, dt \tag{12}$$

u. s. f. Für die gegenwärtigen Zwecke genügt es, die Rechnung bis zur zweiten Näherung durchzuführen. Wir können nach (11) und (12) in zweiter Näherung schreiben (indem wir den oberen Index (2) von nun an weglassen):

$$c_n(t) = a_n + \sum_m a_m (\alpha_{nm} + \beta_{nm}), \tag{13}$$

wobei

$$\alpha_{nm} = \frac{2\pi i}{h} \eta_{nm} \int_0^t E(t)\, e^{2\pi i \nu_{nm} t}\, dt \tag{14}$$

$$\beta_{nm} = \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 \sum_k \eta_{nk} \eta_{km} \int_0^t E(t_1)\, e^{2\pi i \nu_{km} t_1}\, dt_1 \int_0^{t_1} E(t_2)\, e^{2\pi i \nu_{kn} t_2}\, dt_2,$$

und erhalten so für die Wahrscheinlichkeit des n-ten Zustandes zur Zeit t:

$$\begin{aligned} |c_n(t)|^2 = |a_n|^2 &+ \tilde{a}_n \sum_m a_m (\alpha_{nm} + \beta_{nm}) \\ &+ a_n \sum_m \tilde{a}_m (\tilde{\alpha}_{nm} + \tilde{\beta}_{nm}) \\ &+ \sum_m \sum_l a_m \tilde{a}_l \alpha_{nm} \tilde{\alpha}_{rn}; \end{aligned} \tag{15}$$

dabei sind die Glieder proportional mit $\alpha\beta$ und β^2 vernachlässigt, weil sie schon höheren Näherungen entsprechen.

Hier ist hervorzuheben, daß die Wahrscheinlichkeit des n-ten Zustandes $|c_n|^2$ nicht nur von den Wahrscheinlichkeiten der übrigen Zustände $|a_m|^2$ (zur Zeit $= 0$) abhängt, sondern von den komplexen Größen a_m selbst. Dies besagt, daß bei den Übergangsprozessen (analog wie in der klassischen Theorie) die Phasen der Atomzustände eine wesentliche Rolle spielen. Aber auch hier sind die Phasen wie bei den meisten Anwendungen der Theorie ganz unbekannt und es ist daher über dieselben zu mitteln (z. B. schon deswegen, weil bei einem räumlich ausgedehnten Gasvolumen die einzelnen Atomschwerpunkte gleichzeitig mit verschiedenen Teilen des endlichen Lichtwellenzuges koinzidieren)*). Bei der Mitteilung werden nun gemäß Gl. (7a), § 3 dieses Abschnitts die Produkte $a_n \bar{a}_m$ für $n \neq m$ in (15) wegfallen; es ist daher:

$$|c_n|^2 = |a_n|^2 + |a_n|^2(\alpha_{nn} + \bar{\alpha}_{nn} + \beta_{nn} + \bar{\beta}_{nn}) + \sum_m |a_m|^2 \alpha_{nm} \bar{\alpha}_{nm}. \quad (15a)$$

Dieser Ausdruck läßt sich noch weiter umformen. Da α_{nn} nach (14) rein imaginär, ist $\alpha_{nn} + \bar{\alpha}_{nn} = 0$; andererseits ist

$$\beta_{nn} = \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^2 \sum_k |\eta_{nk}|^2 \int_0^t E(t_1)\, e^{2\pi i \nu_{nk} t_1}\, dt_1 \cdot \int_0^t E(t_2)\, e^{2\pi i \nu_{kn} t_2}\, dt_2$$

und da $\nu_{kn} = -\nu_{nk}$, ist $\bar{\beta}_{nn} = \beta_{nn}$ und

$$\beta_{nn} + \bar{\beta}_{nn} = -\sum_k |a_{nk}|^2. \quad (16)$$

Dies eingesetzt in (15a) ergibt:

$$|c_n|^2 - |a_n|^2 = \sum_m |a_m|^2 |\alpha_{nm}|^2 - |a_n|^2 \sum_m |\alpha_{nm}|^2. \quad (17)$$

Dies ist nach (8) die mittlere Änderung der (relativen) Anzahl der Atome im Zustand n während der Bestrahlungszeit t und wir sehen daher: Der erste positive Summand, dessen einzelne Terme der Zahl der Atome in den Zuständen $m\,(\neq n)$ proportional sind, entspricht offenbar Übergängen $m \to n$, der zweite, welcher eine Abnahme der Atomzahl des Zustandes n bedeutet, Übergängen $n \to m$; ob diese Prozesse im einzelnen mit Strahlungs-Emission oder Absorption verbunden sind, hängt davon ab, ob $W_m > W_n$ oder $W_n > W_m$ ist. Zugleich ergibt sich aber, daß die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für die beiden reziproken Übergänge $m \to n$ und $n \to m$ einander gleich sind; wir bezeichnen sie, da wir bisher noch keine spektrale Energiezerlegung vorgenommen haben, (im Gegensatz zu den oben definierten B_{nm} und B_{mn}) mit b_{nm} und b_{mn} und finden:

$$b_{nm} = b_{mn} = |\alpha_{nm}|^2. \quad (18)$$

Wir führen endlich die Berechnung der b_{nm} weiter aus, indem wir $E(t)$ spektral zerlegen:

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(\nu) e^{2\pi i \nu t}\, d\nu; \quad (19)$$

hieraus ergibt sich die Amplitude $C(\nu)$ für $\nu = \nu_{nm}$ durch Fourierintegralumkehrung (die Integration über t von $-\infty$ bis $+\infty$ liefert dasselbe wie von 0 bis T):

$$C(\nu_{nm}) = \int_0^T E(t) e^{-2\pi i \nu_{nm} t}\, dt. \quad (20)$$

Wir können daher nach (14), (18) und (20) für b_{nm} ersichtlich schreiben, wenn wir als Endergebnis der Störung infolge der Bestrahlung die konstante Zustandsverteilung für $t \geqq T$ ins Auge fassen:

$$b_{nm} = |\alpha_{nm}|^2 = \frac{4\pi^2}{h^2} |\eta_{nm}|^2 |C(\nu_{nm})|^2. \quad (21)$$

Nun ist die mittlere räumliche Strahlungsdichte pro $d\nu$ (im Vakuum):

$$\varrho(\nu)\, d\nu = \frac{1}{4\pi}\left(|C(\nu)|^2 + |C(-\nu)|^2\right)$$

und daher wegen $|C(\nu)|^2 = |C(-\nu)|^2$

$$b_{nm} = \frac{8\pi^3}{h^2} |\eta_{nm}|^2 \varrho(\nu_{nm}). \quad (21a)$$

b_{nm} ist also proportional der Strahlungsdichte $\varrho(\nu_{nm})$, in Übereinstimmung mit den Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsansätzen (s. oben). Aus dem Vergleich der Formeln (2a), (2b), (17), (18) und (21a) ergibt sich somit für die Einsteinschen B:

$$B_{nm} = B_{mn} = \frac{8\pi^3}{h^2} |\eta_{nm}|^2. \quad (22)$$

Die Koeffizienten B_{nm} und B_{mn} sind also vom Dipolmoment des Atoms abhängig und es gilt die Einsteinsche Relation (5a). Mit diesem Ergebnis ist die Aufgabe innerhalb des oben abgegrenzten Bereichs erledigt.

Wir können nun allerdings durch eine korrespondenzmäßige Betrachtung bei Umgehung des Rayleigh-Jeansschen Gesetzes auch die Einsteinsche Relation (5b) (neben 5a) stützen. Das Dipolmoment η_{nm} ist ja im Sinne des Korrespondenzprinzips nach dem in Abschn. IV, § 1

*) Eine eingehendere Berücksichtigung der Phasen wäre z. B. bei der Berechnung der Schwankungen der Verteilungszahlen erforderlich.

Erörterten auch für die spontanen Emissionen verantwortlich zu machen. In Abschn. III, Gl. (7) ist die Energie J_{nm} angegeben, welche von einem virtuellen Oszillator mit der Frequenz ν_{nm} und der Dipolamplitude η^0_{nm} (dort $\eta_x(nm)$ genannt) nach allen Richtungen des Raumes pro sec angestrahlt wird. Setzen wir andrerseits quantentheoretisch

$$J_{nm} = h\nu_{nm} A_{nm} \quad (W_n > W_m),$$

so ist:

$$h\nu_{nm} A_{nm} = \frac{64\pi^4}{3c^3} \nu^4_{nm} |\eta^0_{nm}|^2. \qquad (23)$$

Beim Vergleich dieser Formel mit Gl. (22) ist zu beachten, daß η_{nm} in (22) die Bedeutung der Matrixkomponente des Dipolmoments in Richtung des elektrischen Feldvektors besitzt, während η^0_{nm} die absolute Größe der Dipolamplitude des zugehörigen virtuellen Oszillators darstellt; im Mittel ist daher wegen $\overline{\cos^2\vartheta} = \frac{1}{3}$ (gemittelt über die Einheitskugel) $|\eta_{nm}|^2 = \frac{1}{3}|\eta^0_{nm}|^2$. Aus (22) und (23) folgt dann unmittelbar die Einsteinsche Relation (5b). Auf diesem Wege läßt sich also im Prinzip das Planck-sche Strahlungsgesetz herleiten. Doch ist diese heuristische Ableitung nicht frei von Elementen, welche in dem Begriffsschema der eigentlichen Quantenmechanik keinen Platz mehr finden. Erst eine Quantenelektrodynamik vermag diese Schwierigkeiten zu überwinden und eine exakte Theorie der Strahlungsvorgänge zu geben (vgl. oben).

VI. Abschnitt (Anhang).

Das Verhältnis von Wellen- und Matrizenmechanik.

1. Schon vor dem Entstehen der Schrödingerschen Wellenmechanik hatte bekanntlich Heisenberg[48]) den Anstoß zu einer Formulierung der Gesetze der Quantenmechanik mittels einer höheren Algebra („Matrizen" oder „q-Zahlen") gegeben, welche das Bedürfnis nach logischer Geschlossenheit und innerer Folgerichtigkeit voll befriedigen konnte. Bei der Anwendung dieser Theorie auf spezielle Beispiele (Oszillator, Rotator, Zeeman-Intensitäten, Wasserstoffterme) ergab sich, daß das Resultat in jedem Falle völlig übereinstimmte mit demjenigen, welches später (oder gleichzeitig) die wellenmechanische Behandlung des Problems auf Grund der Schrödingerschen Ansätze lieferte. Diese Übereinstimmung war um so merkwürdiger, als die ganzen Vorstellungen wie auch die mathematischen Formalismen in beiden Theorien so entgegengesetzt wie nur möglich erschienen, und regte dazu an, nach dem inneren Zusammenhange der Theorie zu suchen, wobei sich ihre vollständige mathematische Äquivalenz ergab[49]). Das Verhältnis von Matrizen- und Wellenmechanik soll in diesem Abschnitt anhangsweise dargestellt werden.

Heisenberg knüpfte an die bekannten Schwierigkeiten der früheren („halbklassischen") Quantentheorie an[50]), die den Schluß nahelegen, „daß zwar zweifellos die Grundpostulate der Quantentheorie und das Bohrsche Korrespondenzprinzip, denen wir ja fast allen Aufschluß über die Struktur der Atome verdanken, schon eine sinngemäße Beschreibung der Erfahrung darstellen, daß aber die speziellen Rechenregeln der bisherigen Theorie, die zur Deutung der Balmerserie geführt hatten, noch nicht die richtige Darstellung der Gesetzmäßigkeiten des Atombaues enthalten können"[51]). Wir zitieren weiter die Stelle, wo Heisenberg das Programm seiner Theorie mit größter Deutlichkeit ausspricht (l. c.): „Wenn man mit Bohr die Annahme macht, daß die Balmerserie den einer periodischen Bewegung eines Elektrons entsprechenden Strahlungsvorgang repräsentiert, so stößt man auf die bekannte grundsätzliche Schwierigkeit, daß das Spektrum jeder beliebigen periodischen Bewegung ein Spektrum äquidistanter Linien sein muß (alle Frequenzen sind als harmonische Obertöne ganzzahlige Vielfache einer Grundfrequenz), während die Balmerserie eine Linienfolge mit Häufung der Linien an einer endlichen Grenze darstellt. Anscheinend kann man dieser Schwierigkeit nur auf zweierlei Weise entgehen: entweder nimmt man an, daß das Strahlungsspektrum nichts mit dem mathematischen Spektrum der Bewegung des Elektrons im Atom zu tun habe, oder aber, man verläßt die Gesetze der klassischen Kinematik bei der Deutung der Atomprobleme. Die erstere Alternative scheint kaum möglich im Hinblick auf die großen Erfolge, welche die klassische Strahlungstheorie bei der Beschreibung optischer Phänomene erzielt hat. Die zweite Alternative führt zum Problem, die wirklichen Gesetze der quantentheoretischen Kinematik aus den Erfahrungen abzuleiten; dieses Problem ist der Gegenstand der hier darzustellenden Theorie."

Diejenigen Größen nun, welche im Bereich des atomaren Geschehens einer unmittelbaren Erfahrung zugänglich sind, sind außer den Strahlungsgrößen, den Frequenzen und Intensitäten der Spektrallinien, vor allem die Energiestufen der Atome (und Moleküle), die in den Elektronenstoßversuchen von J. Franck und P. Hertz direkt experimentell ermittelt werden. Bei Beschränkung allein auf diese Daten als Bausteine seiner Theorie gelingt es Heisenberg, die Schwierigkeiten der früheren Theorie zu über-

winden und eine in sich abgeschlossene Theorie zu schaffen, an deren formalem Ausbau vor allem auch Born und Jordan[52]) sowie Dirac[52]) mitgewirkt haben. Der charakteristischste Zug dieser Theorie ist der grundsätzliche Verzicht auf anschauliche Bilder wie die streng determinierten Elektronenbahnen der früheren Atommodelle. Die Abwendung von einem anschaulichen Modell, welche Heisenberg als erster gefordert und in seiner „Matrizenmechanik" durchgeführt hat, ist zugleich der charakteristischste Zug der neuen „Quantenmechanik" überhaupt geworden. Nur müssen wir hinzufügen, daß die ursprüngliche Beschränkung und Starrheit der Theorie, welche in der Auszeichnung der Energie (und damit nach dem $h\nu$-Prinzip auch der Strahlungsgrößen) als „exakt" meßbaren Größen liegt, durch die spätere Dirac-Jordansche „Transformationstheorie"[45]) überwunden worden ist. Die Auszeichnung der Energie ist aber für die Wellenmechanik in der Schrödingerschen Form (die Wellengleichung entspricht der Hamiltonschen Gleichung $H(p, q) = W$ der klassischen Mechanik) ebenso charakteristisch wie für die ursprüngliche Matrizenmechanik, so daß der im folgenden zu führende Nachweis der mathematischen Äquivalenz beider einen (allerdings besonders wichtigen) Sonderfall der Äquivalenz der Formulierung der Gesetze der Quantenmechanik mittels Matrizen (q-Zahlen) einerseits, Differentialgleichungen anderseits darstellt.

2. Wir wollen nunmehr die Grundzüge der Matrizenmechanik in Kürze entwickeln, wobei wir uns einer Darstellung von Heisenberg[51]) eng anschließen. In der klassischen Theorie wird die periodische Bewegung eines Elektrons dargestellt durch eine Fourier-Reihe:

$$x(t) = \sum_{-\infty}^{+\infty} x_\tau \cdot e^{2\pi i \tau \nu t}. \qquad (1)$$

Dabei setzen wir der Einfachheit halber den Fall einer eindimensionalen Bewegung voraus. ν ist die Grundfrequenz der Bewegung, τ die Ordnung einer Oberschwingung. Das klassisch gestrahlte Spektrum besteht also aus einer nach der Seite der kurzen Wellenlängen unbegrenzten Linienfolge mit dem konstanten Linienabstand ν und Intensitäten proportional $|x_\tau|^2$. Es kann also in diesem Falle die Gesamtheit der Größen

$$x_\tau \cdot e^{2\pi i \tau \nu t} \qquad (2)$$

als Zusammenfassung der spektralen Erfahrung über der Kinematik des Elektrons angesehen werden. Für die wirklichen Atomspektren gilt dagegen als grundlegende Erfahrungstatsache das Rydberg-Ritzsche Kombinationsprinzip, das besagt, daß jede Frequenz $\nu(n\,m)$ des beobachteten Spektrums als Differenz zweier „Terme" T_n und T_m dargestellt werden kann und daß umgekehrt jede Differenz aus der Gesamtheit der Terme als Frequenz einer beobachteten Spektralinie auftreten kann, daß also gilt:

$$\left.\begin{aligned} \nu(n\,m) &= T_n - T_m, \\ \nu(n\,k) + \nu(k\,m) &= \nu(n\,m) \end{aligned}\right\}. \qquad (3)$$

Daher ersetzt Heisenberg die Gesamtheit der Größen (2) durch die Gesamtheit der Größen

$$x(n\,m)\, e^{2\pi i \nu(n\,m) t}, \qquad (4)$$

welche die Bewegung des Elektrons repräsentieren soll. Eine Zusammenfassung der letzteren Größen (4) zu einer Summe analog (1) ist jetzt aber nicht mehr sinnvoll. Hingegen kann die Gesamtheit der Größen (4) in symbolischer Weise zu einer einzigen Größe, einer „Matrix", vereinigt werden, die wir mit x bezeichnen. Wir schreiben:

$$x = \{x(n\,m)\, e^{2\pi i \nu(n\,m) t}\}. \qquad (5)$$

Da $x(t)$ in der Fourier-Reihe (1) eine reelle Größe bedeuten soll, so muß $x_{-\tau} = \bar{x}_\tau$ sein; entsprechend wird man für die „Matrixelemente" fordern:

$$x(m\,n) = \bar{x}(n\,m). \qquad (6)$$

Da ferner nach (3) $\nu(m\,n) = -\nu(n\,m)$, so ist die Matrix (5) „hermitisch", d. h. Elemente, welche durch Vertauschung der Indices n, m auseinander hervorgehen, sind konjugiert komplex. Mit Hilfe solcher hermitischen Matrizen lassen sich nun die für Atomsysteme gültigen Gesetze in weitgehender formaler Analogie zur klassischen Mechanik formulieren.

Man wird nun zunächst fragen: was hat man unter $x + y$ und $x \cdot y$ zu verstehen, wenn die Größen x und y durch (5) bzw. durch

$$y = \{y(n\,m)\, e^{2\pi i \nu(n\,m) t}\} \qquad (7)$$

definiert sind. Es wird also ausdrücklich vorausgesetzt, daß für x und y das gleiche Termsystem zugrunde gelegt wird. Die Antwort, die Heisenberg auf diese Fragen gegeben hat, lautet:

$$x + y = \{[x(n\,m) + y(n\,m)] \cdot e^{2\pi i \nu(n\,m) t}\}, \qquad (8)$$

$$x \cdot y = \left\{\sum_k x(n\,k)\, y(k\,m) \cdot e^{2\pi i \nu(n\,m) t}\right\}. \qquad (9)$$

Die erste Beziehung (8) ist unmittelbar einleuchtend. Die zweite wird korrespondenzmäßig verständlich, wenn man das Produkt zweier Fourier-Reihen für x und y gleicher Periodizität zum Vergleich heranzieht; es ist nämlich:

$$x\,y = \sum_\sigma \sum_\tau x_\tau y_\sigma e^{2\pi i (\tau+\sigma)\nu t} = \sum_\lambda C_\lambda e^{2\pi i \lambda \nu t},$$

wobei

$$C_\lambda = \sum_\mu x_\mu \cdot y_{\lambda-\mu}.$$

C_λ ist also eine Summe von Produkten von Gliedern, wobei das Produkt der zugehörigen Exponentialfaktoren für jedes Gliederpaar $e^{2\pi i \lambda \nu t}$ ergibt. Das Entsprechende gilt für die Summe in (9), da wegen (3) $e^{2\pi i \nu (n k) t} \cdot e^{2\pi i \nu (k m) t} = e^{2\pi i \nu (n m) t}$ wird. — Da sich demnach bei der Addition und Multiplikation von Matrizen keine neuen Frequenzen ergeben, so können die Exponentialfaktoren nach Festlegung des Termsystems füglich auch weggelassen werden.

3. Die durch Korrespondenzbetrachtungen erschlossenen Beziehungen (8) und (9) stimmen nun mit den Regeln, nach welchen in der Mathematik die Elemente der als „Matrizen" bezeichneten Größen bei den Operationen der „Addition" und „Multiplikation" miteinander verknüpft werden, genau überein, was die oben eingeführte Benennung „Matrizen" erst rechtfertigt. Es lassen sich daher die für Matrizen gültigen Rechenregeln ohne weiteres auf die quantenmechanischen Größen übertragen. Für die Multiplikation gilt somit das distributive und assoziative Gesetz:

$$z(x+y) = zx + zy \tag{10}$$

$$(xy)z = x(yz); \tag{11}$$

dagegen gilt im allgemeinen nicht das kommutative Gesetz; es ist also im allgemeinen $xy + yx$ (zwei quantentheoretische Größen a und b für welche speziell $ab - ba = 0$ ist, werden „vertauschbar" genannt). Weiterhin läßt sich mit Hilfe von Addition und Multiplikation eine „Matrixfunktion" $f(x, y, z, \ldots)$ definieren, sofern diese in der Gestalt einer Potenzreihe nach $x, y, z, \ldots$ gegeben ist*) und dabei die Reihenfolge der Faktoren in jedem Summanden eindeutig festgelegt ist**). Die eindeutige Festlegung der Reihenfolge der Faktoren in Ausdrücken, welche in Analogie zur klassischen Theorie zu bilden sind (z. B. Hamiltonsche Funktion), ist jedoch noch ein besonderes Problem (vgl. hierzu Anm. 3, S. 164). Die Gesetze der Differentiation einer Matrixfunktion nach einem ihrer Argumente sind implicite in den Regeln enthalten:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{dx}{dx} = 1, \\ &\frac{\partial y}{\partial x} = 0, \text{ wenn } y \text{ unabhängig von } x, \\ &\frac{\partial (f+g)}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial x}, \\ &\frac{\partial (fg)}{\partial x} = f\frac{\partial g}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial x} g. \end{aligned}\right| \tag{12}$$

Dabei bedeutet die „Einheitsmatrix" $1 = (1\,(n\,m))$ diejenige Matrix, bei der alle nicht-diagonalen Glieder $n \neq m$ verschwinden und alle diagonalen $n = m$ gleich 1 sind; also

$$1\,(n\,m) = \begin{cases} 1 \text{ für } n = m \\ 0 \text{ für } n \neq m. \end{cases} \tag{13}$$

(Aus den Rechenregeln (12) ergibt sich z. B. in formaler Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Analysis

$$\frac{dx^a}{dx} = a x^{a-1} \text{ und } \frac{\partial (xy)}{\partial x} = y;$$

dagegen existiert wegen der Nicht-Kommutativität der Multiplikation kein Analogon zu der Formel der impliciten Differentiation:

$$\frac{df[y(x)]}{dx} = \frac{df}{dy} \cdot \frac{dy}{dx}\Big).$$

Zeitliche Ableitung einer Matrix: Sei eine quantentheoretische Größe z

$$z = \{z\,(n\,m)\, e^{2\pi i \nu (n m) t}\}$$

gegeben, so bietet sich als nächstliegendste Definition der zeitlichen Ableitung $\dot{z} = \frac{dz}{dt}$ die Gesamtheit der Größen

$$\dot{z} = \{2\pi i \nu\,(n\,m)\, z\,(n\,m) \cdot e^{2\pi i \nu (n m) t}\} \tag{14}$$

dar, oder kurz:

$$\dot{z} = \{2\pi i \nu\,(n\,m)\, z\,(n\,m)\}. \tag{14'}$$

Führt man eine „Diagonalmatrix" $W = \{W\,(n\,m)\}$ ein („Energiematrix", s. unten), welche definiert ist durch

$$W\,(n\,m) = \begin{cases} \hbar T_n = W_n \text{ für } n = m \\ 0 \qquad\quad \text{für } n \neq m, \end{cases} \tag{15}$$

so kann man statt (14') mit Rücksicht auf (3) auch schreiben:

$$\dot{z}\,(n\,m) = \frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m)\, z\,(n\,m),$$

oder, wie sich bei Anwendung der Matrizen-Multiplikationsregel ergibt:

$$\dot{z} = \frac{2\pi i}{h}(Wz - zW). \tag{16}$$

Damit sind die grundlegenden Definitionen der Matrix-Operationen abgeschlossen.

*) Auf die Frage der Konvergenz nicht abbrechender Potenzreihen gehen wir nicht ein, Einzelheiten der Bezeichnung sind wohl verständlich; es bedeutet z. B.: $x^2 = x \cdot x$, $x^3 = x \cdot x \cdot x$ usw.

**) Eine weitere Möglichkeit, Matrixfunktionen zu definieren, besteht darin, für sie eine Funktionalgleichung anzugeben; so kann z. B. x^{-1} durch $xf(x) = 1$ definiert werden (vgl. (13)).

4. In der klassischen Mechanik genügt zur Charakterisierung eines mechanischen Problems die Angabe der Hamiltonschen Funktion $H(p, q)$. Die Bewegungsgleichungen lauten dann:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}. \tag{17}$$

Nachdem wir zeitliche und partielle Differentialquotienten von Matrizen definiert haben, scheint es als die einfachste Annahme, diese Gleichungen direkt in die Quantenmechanik zu übernehmen, wobei nur alle Größen als Matrizen aufzufassen sind. Aber hierbei tritt sofort die Schwierigkeit auf, daß das Produkt pq nicht kommutativ ist. Die hier klaffende Lücke kann nur durch Einführung eines fundamentalen Axioms überbrückt werden, durch welches die Eindeutigkeit der Lösung des mechanischen Problems erst gewährleistet wird. Das Axiom besagt (Born, Heisenberg und Jordan): Sind für ein System von mehreren Freiheitsgraden p_i und q_i im Sinne der gewöhnlichen Mechanik kanonisch konjugierte Impuls- und Lagekoordinaten, so gelten für die entsprechenden quantentheoretischen Größen die als „Vertauschungsrelationen" bezeichneten Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} p_i p_j - p_j p_i &= 0, \\ q_i q_j - q_j q_i &= 0, \\ p_i q_j - q_i p_j &= \begin{cases} \dfrac{h}{2\pi i} \cdot 1 & \text{für } i = j, \\ 0 & \text{für } i \neq j. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Durch diese Gleichungen geht die Plancksche Konstante h, das Charakteristikum der Quantentheorie, unmittelbar in die Grundlagen der Theorie ein.

Wir können hier auf die subtilen Überlegungen, welche zur Aufstellung der Gleichungen (18) geführt haben, nicht eingehen und wollen nur erwähnen, daß diese einerseits mit dem Bohrschen Korrespondenzprinzip eng zusammenhängen, andrerseits den „Quantenbedingungen" der früheren Theorie entsprechen, die als besondere „Zusatzbedingungen" für die Auswahl der diskreten stationären Zustände zu den dynamischen Bewegungsgleichungen hinzutraten.

Aus den Vertauschungsrelationen läßt sich leicht der Satz herleiten: Ist f eine (in einer Potenzreihe entwickelbare) Funktion der p_i und q_i, so gibt:

$$\left.\begin{aligned} p_i f - f p_i &= \frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial f}{\partial q_i}, \\ q_i f - f q_i &= -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial f}{\partial p_i}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Mittels (16) und (19) lassen sich die Hamiltonschen Gleichungen (17) schreiben:

$$\left.\begin{aligned} W q_i - q_i W &= H q_i - q_i H \\ W p_i - p_i W &= H p_i - p_i H \end{aligned}\right\} \tag{17a}$$

oder:

$$\begin{aligned} (W - H) q_i - q_i (W - H) &= 0 \\ (W - H) p_i - q_i (W - H) &= 0. \end{aligned}$$

Eine Überlegung, welche dem Beweis von (19) analog ist, ergibt dann, daß für eine beliebige Funktion $f(p, q)$ gilt:

$$(W - H) f - f (W - H) = 0,$$

also insbesondere

$$(W - H) H - H (W - H) = W H - H W = 0,$$

oder, vgl. (16):

$$\dot{H} = 0. \tag{20}$$

Hierin spricht sich der Energieerhaltungssatz (für ein abgeschlossenes System) in der Quantenmechanik aus. (20) ist äquivalent mit der Aussage, daß H eine Diagonalmatrix ist. Dies bedeutet die Existenz einer Folge von stationären Zuständen, was bekanntlich eines der Grundpostulate der Quantentheorie ausmacht. Für die Matrixelemente von H ergibt sich etwa aus der ersten der Gleichungen (17 a)

$$\begin{aligned} (W(n\,n) - W(m\,m))\, q(n\,m) \\ = (H(n\,n) - H(m\,m))\, q(n\,m); \end{aligned}$$

oder:

$$W(n\,n) - W(m\,m) = H(n\,n) - H(m\,m).$$

Es gilt somit auch das zweite Postulat der Quantentheorie, die Bohrsche Frequenzbedingung

$$\nu(n\,m) = \frac{H(n\,n) - H(m\,m)}{h} \tag{21}$$

und es kann

$$H(p, q) = W \tag{22}$$

gesetzt werden.

Die Lösung eines mechanischen Problems besteht demnach in der Matrizenmechanik darin, bei einer vorgegebenen Hamiltonschen Funktion $H(p, q)$ solche Matrizen p_i und q_i zu finden, welche die Vertauschungsrelationen erfüllen (18) und zugleich H zu einer Diagonalmatrix machen (Gl. (22)).

Es gilt aber auch umgekehrt, daß die Vertauschungsrelationen (18) und die Forderung (22), daß H eine Diagonalmatrix sein soll, aus deren Elementen sich die Frequenzen $\nu(n\,m)$ gemäß der Bohrschen Frequenzbedingung bestimmen, die kanonischen Gleichungen (17) zur Folge haben. Dies erkennt man unmittelbar daraus, daß dann die Größen $Hp_i - p_i H$ und $Hq_i - q_i H$ einerseits nach (16) als zeitliche

Differentialquotienten von p_i bzw. q_i, andrerseits nach (19) als partielle Differentialgleichungen von H nach q_i bzw. p_i gedeutet werden können. Es sind somit in den Gln. (18), (21) und (22) die Postulate der Matrizenmechanik vollständig enthalten, woran wir im folgenden bei dem Nachweis der mathematischen Äquivalenz von Wellen- und Matrizenmechanik anknüpfen werden.

5. Wir zeigen nunmehr, wie sich der Zusammenhang zwischen Wellen- und Matrizenmechanik durch einfache mathematische Zuordnungen herstellen läßt.

Es sei $u_1, u_2, \ldots, u_n, \ldots$ ein vollständiges, normiertes, orthogonales Funktionensystem in den Koordinaten $q_1, q_2, \ldots, q_f$, so daß gilt:

$$\int u_n \tilde{u}_m \, d\tau = \begin{cases} 0 \text{ für } n \neq m \\ 1 \text{ für } n = m, \end{cases} \tag{23}$$

wobei die Integrale über ein „Grundgebiet", den physikalisch „sinnvollen" Bereich der Variabeln $q_1, \ldots, q_f$, zu erstrecken sind. ($d\tau$ bedeute hier, wodurch sich die Formeln vereinfachen, das „rational" zu bestimmende Volumelement $\varrho \, dq_1 \cdot dq_2 \ldots dq_f$, wobei ϱ die Bedeutung von I, § 4, 3, Gln. (12a) und (12b) besitzt). Dann kann nach I, § 4, 1 eine beliebige (minimalen Bedingungen unterworfene) Funktion $f(q)$ der unabhängig Veränderlichen $q_1, \ldots, q_f$ nach den u_n entwickelt werden:

$$f(q) = \sum_n a_n u_n, \tag{24}$$

wobei die a_n durch

$$a_n = \int f(q) \, \tilde{u}_n \, d\tau \tag{25}$$

bestimmt sind.

Es lassen sich nun mit Hilfe des Funktionensystems u_n hermitische Matrizen p_i und q_i konstruieren, für welche sich zeigen läßt, daß sie den Vertauschungsrelationen (18) genügen. Der Ansatz für die Elemente der Matrix q_i lautet:

$$q_i(n\,m) = \int q_i \tilde{u}_n u_m \, d\tau. \tag{26}$$

was nach (24), (25) gleichbedeutend ist mit

$$q_i u_m = \sum_n q_i(n\,m) \, u_n. \tag{26'}$$

Es ergibt sich dann zunächst, daß die Matrixelemente des Produkts $q_i \, q_j$ durch

$$(q_i q_j)(n\,m) = \int q_i q_j \, \tilde{u}_n u_m \, d\tau \tag{27}$$

gegeben sind. In der Tat gilt unter dieser Annahme einerseits

$$q_i q_j u_m = \sum_n (q_i q_j)(n\,m) \, u_n,$$

andererseits aber mit Rücksicht auf (26) und (26'):

$$\begin{aligned} q_i q_j u_m &= \sum_k q_i q_j (k\,m) \, u_k \\ &= \sum_n \sum_k q_i(n\,k) \, q_j(k\,m) \, u_n. \end{aligned} \tag{27'}$$

Der Vergleich der Koeffizienten beider Entwicklungen zeigt dann, daß

$$(q_i q_j)(n\,m) = \sum_k q_i(n\,k) \, q_j(k\,m)$$

ist, was mit der Matrizenmultiplikationsregel (9) übereinstimmt. Es geht aber aus der Darstellung (27) unmittelbar hervor, daß die Matrizen q_i, q_j untereinander „vertauschbar" sind, so daß also die erste der Vertauschungsrelationen (18) erfüllt ist.

Durch Verallgemeinerung der eben durchgeführten Überlegung ergibt sich weiter: Ist die Matrixfunktion $f(q)$ eine endliche Potenzsumme allein der q, so lassen sich ihre Matrixelemente $f(n\,m)$ darstellen durch

$$f(n\,m) = \int f(q) \, \tilde{u}_n u_m \, d\tau, \tag{28}$$

($f(q)$ rechterhand im Sinne der gewöhnlichen Analysis), was gleichbedeutend ist mit

$$f(q) \, u_m = \sum_n f(n\,m) \, u_n. \tag{28'}$$

Diese Darstellung läßt sich im Prinzip auch auf solche Funktionen ausdehnen, welche durch unendliche Reihen definiert sind, wenigstens solange die dabei auftretenden Integrale konvergieren.

Der Ansatz für die Elemente der Impulsmatrix p_i lautet ferner:

$$p_i(n\,m) = \frac{h}{2\pi i} \int \tilde{u}_n \frac{du_m}{dq_i} \, d\tau, \tag{29}$$

was gleichbedeutend ist mit:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{du_m}{dq_i} = \sum_n p_i(n\,m) \, u_n. \tag{29'}$$

Für die Elemente der Matrix $p_i p_j$ ergibt sich dann die Darstellung

$$(p_i p_j)(n\,m) = \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \int \tilde{u}_n \frac{d^2 u_m}{dq_i \, dq_j} \, d\tau \tag{30}$$

wie aus der doppelten Entwicklung

$$\begin{aligned} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{d^2 u_m}{dq_i \, dq_j} &= \sum_n (p_i p_j)(n\,m) \, u_n \\ &= \sum_n \sum_k p_i(n\,k) \, p_j(k\,m) \, u_n. \end{aligned} \tag{30'}$$

hervorgeht. Aus (30) folgt unmittelbar die Vertauschbarkeit der p_i, p_j untereinander.

Es bleibt noch übrig, zu untersuchen, wie sich das Matrixprodukt $p_i q_j$ gegen Vertauschung der Faktoren verhält. Aus (26′) und (29′) entnimmt man, daß

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_i}(q_j u_m) = \sum_k q_j p_i(k\,m)\,u_k = \sum_n \sum_k q_j(n\,k)\,p_i(k\,m)\,u_n,$$

$$\frac{h}{2\pi i} q_j \frac{\partial u_m}{\partial q_i} = \sum_k q_j(k\,m)\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial u_k}{\partial q_i} = \sum_n \sum_k p_i(n\,k)\,q_j)(k\,m)\,u_n.$$

Das durch n, m bezeichnete Element der Matrixdifferenz $p_i q_j - q_j p_i$ wird daher, vgl. (24), (25), gegeben durch

$$\frac{h}{2\pi i}\int\left\{\frac{\partial(q_j u_m)}{\partial q_i} - q_j\frac{\partial u_m}{\partial q_i}\right\}\bar{u}_m\,d\tau.$$

Ist nun $i \neq j$, so verschwindet der Integrant identisch, wie sich beim Ausdifferenzieren des ersten Gliedes sofort ergibt. Für $i = j$ erhält man dagegen mit Rücksicht auf (23)

$$\frac{h}{2\pi i}\int u_m \bar{u}_n\,d\tau = \frac{h}{2\pi i}\delta_{n\,m}.$$

Damit ist in der Tat gezeigt, daß durch die Ansätze (26), (29) den Vertauschungsrelationen (18) Genüge geleistet wird.

Wir haben bisher die Wahl des orthogonalen Funktionensystems der u_n offengelassen. Diese Willkür verschwindet, wenn wir verlangen, daß die durch (26), (29) definierten Matrizen p_i, q_i die Hamiltonsche Funktion $H(p, q)$ gemäß der Forderung (22) zu einer Diagonalmatrix machen. Wir wollen diese Überlegung hier nur für das Beispiel eines frei beweglichen, Potentialkräften unterworfenen Massenpunktes (Masse μ) durchführen (die Überlegung ließe sich leicht auf allgemeinere Fälle ausdehnen). Die Hamiltonsche Funktion setze sich also additiv aus einem kinetischen und einem potentiellen, nur von Lagekoordinaten abhängigen Term zusammen. Bei Benutzung Cartesischer Koordinanten — wir ersetzen q_i durch x, y, z; p_i durch p_x, p_y p_z — soll dann laut (22) und in Analogie zur klassischen (nicht-relativistischen) Dynamik die Matrizengleichung bestehen:

$$H = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x,y,z) = W; \quad (31)$$

dies erfordert die Erfüllung der ∞^2 Gleichungen:

$$\frac{1}{2\mu}\sum_k \{p_x(n\,k)\,p_x(k\,m) + p_y(n\,k)\,p_y(k\,m) + p_z(n\,k)\,p_z(k\,m)\} + V(n\,m) = W_n\,\delta_{n\,m}. \quad (31')$$

Multipliziert man jede dieser Gleichungen mit u_n und summiert über alle n, so erhält man mit Rücksicht auf (28′), (30′) und die Definition von $\delta_{n\,m}$ die Schrödingersche Wellengleichung (33), Abschnitt I, § 3 (bei geringfügig modifizierter Bezeichnung):

$$\frac{1}{2\mu}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left\{\frac{\partial^2 u_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_m}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_m}{\partial z^2}\right\} + V(x,y,z)\,u_m = W_m\,u_m. \quad (32)$$

Die „natürlichen" Randbedingungen entsprechenden Eigenfunktionen u_m der Differentialgleichung (32) (s. Anm. 1), haben aber nach allgemeinen Sätzen gerade die oben vorausgesetzten Eigenschaften der Orthogonalität und Vollständigkeit, so daß demnach die Matrizengleichungen (18) und (22) durch das Eigenfunktionenproblem (32) in Verbindung mit den Ansätzen (26) und (29) gelöst werden. Die in (31′) gleichfalls noch unbekannten Diagonalelemente W_n der Energiematrix W ergeben sich simultan als die zugehörigen Eigenwerte der Differentialgleichung, aus welchen gemäß (21) weiterhin die quantentheoretischen Frequenzen $\nu(n\,m)$ hervorgehen. Damit ist das quantenmechanische Problem hinsichtlich der im Sinne Heisenbergs prinzipiell beobachtbaren Daten vollständig gelöst und zugleich die mathematische Äquivalenz zwischen Wellen- und Matrizenmechanik (für einen hinreichend allgemeinen Spezialfall) erwiesen.

Auf diesem eigenartigen Wege findet man, ausgehend von der Darstellung der quantenmechanischen Gesetze durch Matrizen, die Schrödingersche Differentialgleichung wieder, welche der Wellenmechanik zugrunde liegt.

Anmerkung. Vorstehendem sind noch einige ergänzende Bemerkungen hinzuzufügen:

1. Bezüglich der Randbedingungen werden wir mit Schrödinger annehmen, daß sich für ein vorgegebenes Problem stets gewisse Randbedingungen als die „natürlichen" darbieten; so z. B. im Falle, daß sich der physikalische Variabelnbereich ins Unendliche erstreckt (wie etwa bei endlichen Kräften unterworfenen Massenpunkten) die Forderung der Eindeutigkeit und des Endlichbleibens der Schrödingerschen Funktion im Unendlichen. Es scheint jedoch prinzipiell nicht ausgeschlossen, daß die Wahl der Randbedingungen unter Umständen (z. B. beim Rotator!) zweifelhaft sein könnte und somit die Lösung der Matrizengleichungen nicht mehr eindeutig ist.

2) Aus der im Text gegebenen Herleitung der Schrödingerschen Gl. (32) geht (unabhängig von den Betrachtungen in Abschn. I) leicht hervor, daß man, die Zuordnungen (26) und (29) als gegeben vorausgesetzt, zur Wellengleichung formal dadurch gelangt, daß man die Impulsgröße p_i durch den Operator $\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial}{\partial q_i}$ ersetzt, hiermit in die klassische Hamiltonsche Gleichung $H(p, q) = W$ eingeht und die so entstehende Operatorengleichung auf u anwendet [s. Abschn. I, Gl. (34), S. 95]. Bei dieser

Symbolik ergibt sich z. B. die Nichtkommutativität der Matrixprodukte $\mathfrak{p}_i\,\mathfrak{q}_i$ und $\mathfrak{q}_i\,\mathfrak{p}_i$ formal einfach als eine Folge der gewöhnlichen Regeln für die Differentiation eines Produktes: es ist, unter f eine beliebige Funktion der q_i verstanden,

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_i}(q_i f) - q_i\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial f}{\partial q_i} = \frac{h}{2\pi i}\cdot f,$$

oder in symbolischer Schreibweise:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_i}\,q_i\ldots - q_i\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_i}\ldots = \frac{h}{2\pi i}\ldots$$

Von hier aus ergibt sich sogar erst eine allgemeine und strengere Begründung für die in Abschn. I, § 3 u. § 5 angewandte symbolische Darstellung der Wellen- oder Schwingungsgleichung (z. B. für das relativistische Elektron)[53]).

3. Bei der matrizenmäßigen Darstellung der Quantenmechanik hat man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß die quantentheoretische Hamiltonsche Funktion $H(\mathfrak{p},\mathfrak{q})$ durch die Analogie zur entsprechenden klassischen Funktion nicht eindeutig bestimmt wird. Es ist z. B. zunächst unentschieden, ob man das klassische $q\,p^2$ quantentheoretisch durch $\mathfrak{q}\,\mathfrak{p}^2$ oder $\mathfrak{p}\,\mathfrak{q}\,\mathfrak{p}$ oder $\mathfrak{p}^2\,\mathfrak{q}$ oder kompliziertere Bildungen zu ersetzen hat („Symmetrisierung"). In der Wellenmechanik besteht eine derartige Schwierigkeit wenigstens für den nicht-relativistischen Massenpunkt nicht. Daher läßt sich wegen der mathematischen Abbildbarkeit der Matrizenmechanik auf die Wellenmechanik und umgekehrt die genannte Schwierigkeit in diesem Falle auch in der Matrizenmechanik beseitigen.

Ein Beispiel möge dies näher erläutern. Die Hamiltonsche Funktion eines freibeweglichen, Potentialkräften unterworfenen Massenpunktes hat in der klassischen Theorie bei Benutzung von Polarkoordinaten $r,\ \vartheta,\ \varphi$ die Gestalt:

$$H = \frac{1}{2m}\left\{p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\vartheta^2 + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}p_\varphi^2\right\} + V(r,\vartheta,\varphi)$$

Die zugehörige Wellengleichung lautet, wie sich durch Umrechnen der ursprünglich in cartesischen Koordinaten angesetzten Wellengleichung eindeutig ergibt:

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\,\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}u + (V-W)\,u = 0.$$

Der Vergleich der beiden Ausdrücke zeigt, daß das klassische p_r^2 nicht durch die Matrix $\mathfrak{p}_r^2$, sondern durch $\frac{1}{r^2}\mathfrak{p}_r\,r^2\,\mathfrak{p}_r$ zu ersetzen ist (und entsprechend für das folgende Glied). Diesem Verfahren liegt die plausible Annahme zugrunde, daß die Gestalt der Hamilton-Funktion des Massenpunktes in cartesischen Koordinaten unverändert in die Quantenmechanik übernommen werden kann. Eine allgemeine Regel der „Symmetrisierung" von Matrizen ist von H. Weyl[54]) angegeben worden.

Literaturverzeichnis.

Einleitung.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905.
2) A. Einstein, Phys. Zeitschr. **18**, 121, 1917.
3) Vgl. hierzu z. B. G. Wentzel, Phys. Zeitschr. **26**, 436, 1925.
4) L. de Broglie, Annales d. Phys. (10), **3**, 22, 1925 (Théses). — Deutsche Übersetzung: „Untersuchungen zur Quantentheorie", Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig, 1927.
5) J. C. Davisson und L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705, 1927;
G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. A. **117**, 600, 1928;
E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 981, 1928; Zeitschr. f. Phys. **52**, 8, 1928;
S. Kikuchi, Jap. J. Phys. **5**, 83, 1928;
vgl. hierzu auch E. Rupp, Naturw. **17**, 174, 1929.
R. Wierl, bisher nicht veröffentlicht.

I. Abschnitt.

6) Vgl. hierzu F. Klein, Vorles. über die Entwicklung der Mathematik im 19. Jahrhundert, Grundlehren der mathem. Wiss., Berlin (Springer) 1926, insbes. Kap. 5.
7) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., Braunschweig 1922, Kap. 2, § 3 sowie Anhang 7; ferner M. Born, Vorlesungen über Atommechanik, Berlin 1925, Kap. 2.
8) L. Brillouin, Journ. de Phys. **7**, 353, 1926.
G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **38**, 518, 1926.
9) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926 (I. Mitteilung); **79**, 489, 1926 (II. Mitteilung); **80**, 437, 1926 (III. Mitteilung); **81**, 109, 1926 (IV. Mitteilung); diese Arbeiten sind u. a. abgedruckt in den „Abhandlungen zur Wellenmechanik", Leipzig 1928, 2. Aufl.
10) P. Debye, Ann. d. Phys. **53**, 257, 1917, sowie A. Sommerfeld und J. Runge, Ann. d. Phys. **35**, 290, 1911.
11) H. Weyl, Math. Ann. **68**, 220, 1910 und Gött. Nachr. 1910. Vgl. auch E. Fues, Ann. d. Phys. **81**, 281, 1926, insbes. § 3.
12) Vgl. Enzykl. d. math. Wiss. II, A. 7c, Artikel von A. Sommerfeld.
13) E. Schrödinger, IV. Mitt. (vgl. Zit. 9).
W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **40**, 117, 1927.
O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **41**, 407, 1927.
14) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **117**, 610, 1928; **118**, 351, 1928; vgl. auch „Quantentheorie und Chemie", Leipziger Vorträge, Leipzig 1928, S. 85.
15) E. G. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 953, 1925; Nature **117**, 264, 1926.

II. Abschnitt.

16) E. Schrödinger, Mitt. I und II (Zit. 9). Vgl. zu diesem Abschnitt vor allem A. Sommerfeld, „Atombau", Wellenmechanischer Ergänzungsband, Braunschweig 1929, dessen Darstellung wir uns eng anschließen (Polynommethode).
17) W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **48**, 11, 1928;
C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A, **118**, 654, 1928;
Vgl. hierzu auch W. Heisenberg und P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **37**, 263, 1926.
18) G. Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 558, 1925.

III. Abschnitt.

19) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **112**, 661, 1926, § 5.
20) E. Schrödinger, III. Mitteilung, §§ 3 und 5 (Zit. 9).
21) J. Waller, Zeitschr. f. Phys. **38**, 635, 1927;
G. Wentzel, Zeitschr. f. Phys. **38**, 518, 1927;
s. auch A. Sommerfeld, „Ergänzungsband", Kap. 2, § 2.

22) H. Rausch v. Traubenberg und R. Gebauer, Zeitschr. f. Phys. **54**, 307, 1929. Vgl. auch den Vortrag von H. Rausch v. Traubenberg auf der Prager Naturforscherver. 1929.
23) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **38**, 411, 1926; **41**, 293, 1926.
24) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **39**, 499, 1926.
25) W. Kellner, Zeitschr. f. Phys. **44**, 91, 1927 (s. auch S. 110).
26) E. A. Hylleraas, Zeitschr. f. Phys. **54**, 347, 1929.
27) E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **40**, 492 u. 883, 1926.
28) Th. Lyman, Astr. Journ. **60**, 1, 1924.
29) W. Heitler u. F. London, Zeitschr. f. Phys. **44**, 455, 1927.
30) Y. Sugiura, Zeitschr. f. Phys. **45**, 484, 1927.
31) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **41**, 239, 1927; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **112**, 661, 1926. — Vgl. hierzu auch die Arbeiten, welche das Mehrkörperproblem unter gruppentheor. Gesichtspunkten behandeln: E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **40**, 492 u. 883, 1927; **43**, 624, 1928; **45**, 601, 1928; P. Jordan und O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **45**, 751, 1927; H. Weyl, Zeitschr. f. Phys. **46**, 1, 1928; W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **46**, 47, 1928; J. v. Neumann und E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 203, 1928; **49**, 73, 1928.
32) F. London, Zeitschr. f. Phys. **46**, 455, 1928; **50**, 24, 1928; W. Heitler, Zeitschr. f. Phys. **47**, 835, 1928.

IV. Abschnitt.

33) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 754, 1926 (der dort gemachte Ansatz für die Ladungsdichte: Realteil von $\psi \frac{d\bar{\psi}}{dt}$ wird in der IV. Mitteilung durch $\psi\bar{\psi}$ ersetzt); vgl. auch Ann. d. Phys. **82**, 265, 1927.
34) Vgl. O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **41**, 407, 1927.
35) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **114**, 243, 1927.
36) Vgl. L. S. Ornstein und H. C. Burger, Zeitschr. f. Phys. **29**, 241, 1924; W. C. Geel, Zeitschr. f. Phys. **33**, 836, 1925; H. Hönl, Zeitschr. f. Phys. **31**, 340, 1924; R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. **31**, 885, 1925.
37) E. Schrödinger, IV. Mitteilung, S. 148 (Zit. 9).
38) Vgl. P. Jordan und O. Klein, Zeitschr. f. Phys. **45**, 751, 1927; P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **45**, 766, 1927; P. Jordan u. E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **47**, 631, 1928; W. Heisenberg u. W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **56**, 1, 1929.

V. Abschnitt.

39) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **43**, 172, 1927.
40) E. C. Kennard, Zeitschr. f. Phys. **44**, 326, 1927; C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A, **117**, 258, 1927.
41) Vgl. J. W. Gibbs, Elem. Grundlagen der Statistischen Mechanik, Leipzig 1905, Kap. 1.
42) P. Ehrenfest, Zeitschr. f. Phys. **45**, 455, 1927.
43) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **37**, 863, 1926; **38**, 803, 1926; Vgl. auch P. Jordan, Naturwiss. **15**, 105, 1927 sowie M. Born, Naturwiss. **15**, 238, 1927.
44) W. Heisenberg, Zit. 39; N. Bohr, Naturwiss. **16**, 245, 1928.
45) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **113**, 621, 1926; P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **40**, 809, 1926; Gött. Nachr. Mathem.-Phys. Klasse 1926, S. 161; Zeitschr. f. Phys. 41, 797, 1927; **44**, 1, 1927.
46) A. Einstein, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13/14, S. 318, 1916; Phys. Zeitschr. **18**, 121, 1917.
47) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **114**, 243, 1927; vgl. auch **114**, 710, 1927.

VI. Abschnitt.

48) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **33**, 870, 1925.
49) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926; C. Eckart, Phys. Rev. **28**, 711, 1926.
50) Vgl. z. B. den Artikel von W. Pauli im Geiger-Scheelschen Handbuch der Physik, Bd. 23.
51) W. Heisenberg, Math. Ann. **95**, 683, 1926.
52) M. Born u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **34**, 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, Zeitschr. f. Phys. **35**, 537, 1925; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A. **109**, 642, 1925.
53) Vgl. hierzu M. Born und N. Wiener, Zeitschr. f. Phys. **36**, 174, 1926.
54) H. Weyl, Zeitschr. f. Phys. **46**, 1, 1928.

Herrn Professor G. Wentzel-Zürich sprechen wir auch an dieser Stelle für freundliche Durchsicht des Manuskriptes und wertvolle Ratschläge unsern herzlichsten Dank aus.

Stuttgart und Chicago, im Oktober 1929.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zwei Bemerkungen zur Theorie der Zähigkeit von Lösungen starker Elektrolyte.

Von B. N. Finkelstein.

I.

Vor kurzem haben Falkenhagen und Dole[1]) sowie auch der Verfasser[2]) das Problem der Zähigkeit von Lösungen starker Elektrolyte nach zwei ganz verschiedenen Methoden in Angriff genommen.

Von Falkenhagen und Dole ist auf dem Grunde der modernen von Debye stammenden Lösungstheorie ein Grenzgesetz für große Verdünnung aufgestellt worden, daß eine Abhängigkeit der relativen Zähigkeit von der Quadratwurzel aus der Konzentration aufweist. Im einfachsten Falle eines binären Elektrolyten mit

1) Falkenhagen und M. Dole, Physik.-Zeitschrift 30, 611, 1929.
2) B. N. Finkelstein, erscheint in Physik.-Zeitschrift.

Ionen gleicher Beweglichkeit ergibt sich

$$\frac{\eta_\gamma}{\eta_0} = A' \sqrt{\gamma} \qquad (1)$$

wo

$$A' = \frac{\varepsilon}{60\,\eta_0\, u \sqrt{\Theta k T z}} \times 0{,}491 \cdot 10^{10}. \qquad (1')$$

Hier bezeichnet η_γ den Koeffizienten der inneren Reibung bei der molaren Konzentration γ (in Mol pro Liter Lösung), η_0 — dieselbe Größe für $\gamma = 0$, ε — die Elementarladung, u — die Ionenbeweglichkeit, Θ — die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, $k = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ erg/grad — die Boltzmannsche Konstante, T — die absolute Temperatur, z — die Ionenwertigkeit.

Ich habe binäre in Dipolflüssigkeiten gelöste Elektrolyte betrachtet und den Einfluß der Relaxation der Dipolmolekeln des Lösungsmittels auf die Zähigkeit der Lösung untersucht. Der von mir für ein-einwertige Elektrolyte erhaltene Ausdruck

$$\frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0} = K^3 \left[1 + \frac{25}{84} \left(\frac{\alpha \varepsilon \mu}{k T} \right)^2 \frac{1}{K^4} + \frac{1469}{232848} \left(\frac{\alpha \varepsilon \mu}{k T} \right)^4 \frac{1}{K^8} \right] \gamma \times 6{,}346 \cdot 10^{21} \qquad (2)$$

(K ist der Halbdurchmesser des Ions, μ — das elektrische Dipolmoment der Molekel des Lösungsmittels, α — ein unbestimmter Zahlenfaktor, der zwischen $\frac{1}{\Theta}$ und 1 liegt), stellt eine Verallgemeinerung der bekannten Einsteinschen Formel für nicht-Elektrolyte[3])

$$\frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0} = K^3 \gamma \times 6{,}346 \cdot 10^{21} \qquad (3)$$

dar.

Aus der Zusammenstellung der beiden hier hingeschriebenen Formeln (1) und (2) folgt, daß die Abhängigkeit der relativen Zähigkeit von elektrolytischen Lösungen von der Konzentration durch die Beziehung von der Gestalt

$$\frac{\eta_\gamma - \eta_0}{\eta_0} = C_1 \sqrt{\gamma} + C_2 \gamma \qquad (4)$$

ausgedrückt werden muß. Das erste auf der rechten Seite dieser Formel stehende, der Quadratwurzel aus der Konzentration proportionale Glied charakterisiert den Einfluß der interionischen elektrostatischen (Coulombschen) Kräfte und die daraus folgende Deformierung der Ionenatmosphäre, während das zweite, der ersten Potenz der Konzentration proportionale Glied der auf das Lösungsmittel von der Seite der einzelnen Teilchen des gelösten Stoffes ausgeübten Wirkung Rechnung trägt.

Die neusten Messungen von Jones und Dole[1]) bestätigen die Beziehung (4) am besten.

Zusammenfassend ist die Abhängigkeit der Zähigkeit elektrolytischer Lösungen von der Konzentration auf zwei prinzipiell verschiedene Ursachen zurückzuführen. In formaler Hinsicht muß die von Falkenhagen und Dole untersuchte Deformierung der Ionenatmosphäre als ein Effekt erster Ordnung, gegenüber dem in meiner Note betrachteten, gedeutet werden[2]). Dieser zweite Effekt setzt sich aus zwei Teilen additiv zusammen und läßt sich linear durch zwei der ersten Potenz der Konzentration proportionale Ausdrücke darstellen: einen der auch im Falle der nicht-Elektrolyte bestehen bleibt und den anderen — rein elektrostatischen Ursprungs — der durch die Berücksichtigung der Relaxation der Dipolmolekeln des Lösungsmittels berechnet werden kann. Es soll besonders betont werden, daß in erster Näherung mit deren beide Rechnungsarten sich beschränken, die genannten Effekte als unabhängig voneinander betrachtet werden müssen.

II.

In der vorliegenden Notiz soll eine neue Berechnung der Wirkung der Relaxation der Dipolmolekeln des Lösungsmittels auf die Zähigkeit der Lösung ausgeführt werden.

Die hier angewandte Methode ist viel einfacher als die in der eingangs zitierten Arbeit, aber sie führt zu einem von der Formel (2) [loc. cit., Formel (40)] abweichenden Ausdruck.

Wollen wir annehmen, daß in einer Dipolflüssigkeit im Nullpunkte eines ruhenden Cartesischen Koordinatensystems sich ein einwertiges Ion befindet, daß wir als eine starre Kugel vom Radius K uns vorstellen. Das betrachtete Ion erzeugt das Feld

$$\mathfrak{E} = \frac{\varepsilon}{\Theta r^3} \mathfrak{r}. \qquad (5)$$

Bewegt sich ein Element des Lösungsmittels mit der Geschwindigkeit v, so wird es in der Zeit dt einen Weg $v dt$ durchmachen und von der Stelle mit der Feldspannung $\mathfrak{E}$ zu einer Stelle, wo das Feld $\mathfrak{E} + d\mathfrak{E}$ ist, kommen. Dadurch wird eine Umpolarisierung des betrachteten Flüssigkeitselementes verursacht, bei der — wie es

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4), **19**, 289, 1906, **34**, 591, 1911.

1) Grinnell Jones und Malcolm Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950, 1929.

2) Auf diesen Umstand macht mich auch Herr H. Falkenhagen in liebenswürdiger Weise aufmerksam.

Debye gezeigt hat[1]) — ein Energieverlust

$$\frac{\beta}{4\pi\omega_0}\left(\frac{d\mathfrak{E}}{dt}\right)^2 dt,$$

worin

$$\beta = \frac{(\Theta+2)^2}{3}\frac{4\pi}{3} N \frac{\mu^2}{3kT},\quad \omega_0 = \frac{2kT}{\eta_0}$$

(N ist die Anzahl der Dipole im 1 cm³)

stattfindet.

Man kann in erster Näherung voraussetzen, daß die Bewegung der Flüssigkeit nur durch die Anwesenheit einer starren Kugel vom Radius R gestört wird und dem von Einstein (loc. cit.) betrachteten Falle einer Dilatationsbewegung genau entspricht, d. h. für Geschwindigkeitskomponenten folgende Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} u &= Ax\left(1-\frac{R^5}{r^5}\right)+\frac{5}{2}xD\frac{R^3}{r^5}\left(\frac{R^2}{r^2}-1\right)\\ v &= By\left(1-\frac{R^5}{r^5}\right)+\frac{5}{2}yD\frac{R^3}{r^5}\left(\frac{R^2}{r^2}-1\right)\\ w &= Cz\left(1-\frac{R^5}{r^5}\right)+\frac{5}{2}zD\frac{R^3}{r^5}\left(\frac{R^2}{r^2}-1\right)\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

wo

$$A+B+C=0,\ D=Ax^2+By^2+Cz^2,$$
$$r=+\sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

einsetzen.

Diese Annahme bedeutet, daß bei der Integration der hydrodynamischen Gleichungen die durch das elektrische Feld des Ions und die Relaxation der Dipolmolekeln des Lösungsmittels verursachte Störung vernachlässigt wird.

Das Differenzieren von (5) nach der Zeit ergibt

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dt} = (\mathfrak{E}\nabla)\,\mathfrak{E} \quad (7)$$

oder

$$\frac{d\mathfrak{E}_x}{dt} = \left(\frac{\partial}{\partial x}u+\frac{\partial}{\partial y}v+\frac{\partial}{\partial z}w\right)\mathfrak{E}_x$$
$$= \frac{\varepsilon}{\Theta r^3}\left[u-3\frac{x}{r^2}(xu+yv+zw)\right]$$
. . . . . .
. . . . . .

woraus

$$\left(\frac{d\mathfrak{E}}{dt}\right)^2 = \frac{\varepsilon^2}{\Theta^2 r^6}\left[u^2+v^2+w^2+\frac{3}{r^2}(xu+yv+zw)^2\right] \quad (8)$$

Wollen wir nun die Wärmemenge Q, die im 1 cm³ der Lösung pro 1 sec bei der Umpolarisierung erzeugt wird, berechnen, indem wir annehmen, daß die Wirkungen einzelner Ionen sich additiv zusammensetzen, so erhalten wir

$$Q_1 = \frac{\beta\varepsilon^2 n}{4\pi\omega_0\Theta^2}\int\left[u^2+v^2+w^2 + \frac{3}{r^2}(xu+yv+zw)^2\right]\frac{d\tau}{r^6}. \quad (9)$$

wo die Integration sich auf das Gebiet zwischen zwei konzentrischen Kugelflächen mit Mittelpunkten im Nullpunkte des Koordinatensystems und den Radien R und $\varrho = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$ bezieht und n — die Anzahl der Ionen in 1 cm³ der Lösung bezeichnet.

Aus (9) ergibt sich

$$Q_1 = \frac{295}{231}\delta^2\frac{\Phi}{R^4}\frac{\beta\varepsilon^2}{4\pi\omega_0\Theta^2}+O\left(\frac{R^4}{\varrho^4}\right), \quad (10)$$

worin

$$\Phi = \frac{4}{3}\pi R^3\cdot n,\ \delta^2 = A^2+B^2+C^2.$$

Da in der hier betrachteten Näherung die Wirkung der Relaxation sich mit dem von Einstein untersuchten Effekte additiv zusammensetzt, so können wir hinschreiben

$$Q = Q_0+Q_1 = 2\eta_0\delta^2\left(1+\frac{\Phi}{2}\right) + \frac{295}{231}\delta^2\frac{\Phi}{R^4}\frac{\beta\varepsilon^2}{4\pi\omega_0\Theta^2} \quad (11)$$

oder

$$Q = 2\eta_0\delta^2\left(1+\frac{\Phi}{2}\Omega'\right), \quad (11')$$

wo

$$\Omega' = 1+\frac{295}{231}\frac{\beta\varepsilon^2}{4\pi\omega_0\Theta^2\eta_0}\frac{1}{R^4}. \quad (12)$$

Andererseits kann man nach dem Vorgange Einsteins setzen

$$Q = 2\delta^2(1-2\varphi)\eta_\gamma + O(\varphi^2). \quad (13)$$

Eliminiert man die Größe δ^2 unter (11') und (13) und vernachlässigt alle höheren Potenzen von φ, so ergibt sich endgültig

$$\frac{\eta_\gamma-\eta_0}{\eta_0} = \cdots + R^3\left[1+\frac{295}{1155}\frac{\beta\varepsilon^2}{4\pi\omega_0\Theta^2\eta_0}\frac{1}{R^4}\right]\gamma \times 6{,}346\cdot 10^{21}. \quad (14)$$

Die Punkte deuten an, daß zu dem hingeschriebenen Gliede noch ein der Quadratwurzel aus der Konzentration proportionales hinzutritt, welches den interionischen Coulombschen Kräften Rechnung trägt.

Dnepropetrowsk, Ukrainisches Institut für Physikalische Chemie, 30. November 1929.

1) P. Debye. Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, Handbuch der Radiologie Band VI. S. 663 ff.

Über die elektrischen Eigenschaften des Bleiglanzkristalles.

Von Fritz Regler.

In den früheren Mitteilungen über die Theorie des Kontaktdetektors[1]) und die Stromleitung in Hochohmwiderständen und festen Isolatoren[2]) in dieser Zeitschrift hat der Verfasser eine Theorie entwickelt, die es einerseits gestattet, für die merkwürdigen Erscheinungen an Kontaktdetektoren, insbesondere aber für die unipolare Leitfähigkeit und die Schwingfähigkeit der Detektorkristalle eine zwanglose Erklärung zu geben, andrerseits aber die Abweichung der Stromleitung in kristallinen Halbleitern vom Ohmschen Gesetz zu begründen.

Der Gedankengang war dabei kurz der, daß sämtliche Kristalle piezoelektrische Eigenschaften besitzen. Ist dies der Fall, müssen sie unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes Deformationen erleiden, die je nach der Polarität des Feldes einmal eine Dehnung, ein andermal eine Verkleinerung des Kristalles bedingen. Die Deformationen der Kristalle haben ihrerseits wieder eine Veränderung des Kontaktdruckes zwischen den Einzelkristallen bei vielkristallinen Aggregaten oder zwischen dem Kristall und dem Elektrodenmaterial zur Folge. Der variable Kontaktdruck und die dadurch bedingten variablen Übergangswiderstände verleihen einerseits dem Detektor seine unipolare Leitfähigkeit und bedingen andrerseits die Abweichung der Stromleitung in Halbleitern vom Ohmschen Gesetz.

Aufgabe der vorliegenden Abhandlung soll es nun sein, zu untersuchen, wieweit die der Hypothese zugrunde liegenden Annahmen experimentell nachgewiesen werden können. Vorläufig wurden die Untersuchungen an natürlichen Bleiglanzwürfeln mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von 2—3 mm ausgeführt. Fundort dieser Kristalle war Chemnitz.

Zum qualitativen Nachweis der Formänderung des Kristalles unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes wurde die in Fig. 1 angegebene Apparatur verwendet. Als Elektroden dienen die zwei Messingklötze *a* und *b*. Während *a* fix ist, ist *b* als Kolben ausgeführt, der sich in dem Glaszylinder *c* vertikal bewegen kann; *a* erhält die elektromotorische Kraft durch das Kabel *d* zugeführt, *b* durch das flexible Kabel *e*; *f* ist ein um die Achse *g* drehbar angeordneter Spiegel, der so angebracht ist, daß er durch die Vertikalbewegungen des Stempels *b* zur Drehung um die Achse *g* gezwungen wird; *h* stellt ein paralleles Lichtstrahlenbündel vor, mit dem die Drehung des Spiegels objektiv sichtbar gemacht werden kann; *i* ist der Kristall, dem der Strom an zwei gegenüberliegenden parallelen Flächen zugeführt wird. Die verwendete Spannung beträgt bloß ein Volt, um Wärmeeinflüsse durch Erwärmung des Kristalles auszuschalten. Aus demselben Grunde wurde die Spannung nur ganz kurzzeitig angelegt. Bei Anlegen der Spannung entfernte sich der Lichtstrahl auf der Skala, die in ca. 3 m Distanz vom Spiegel aufgestellt war, um ungefähr + 10 cm vom Nullpunkt, während er beim Umpolen der Spannung um — 10 cm vom Ursprung

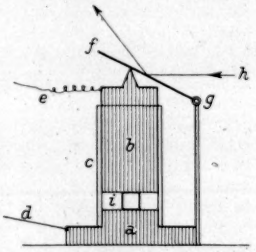


Fig. 1.

abgelenkt wurde. Es kann also bereits mit dieser einfachen Apparatur eine deutliche Dehnung bzw. Zusammenziehung des Kristalles nachgewiesen werden, wenn man nur sorgfältig eine Erwärmung des Kristalles vermeidet, da sonst die Ausschläge in der gleichen Richtung erfolgen. Allerdings sind diese Ausschläge von den piezoelektrischen leicht dadurch zu unterscheiden, daß die letzteren wesentlich kleiner sind und beim Ausschalten des Stromes sofort verschwinden, während die Kristalldeformationen durch die Joulesche Wärme nur langsam mit der Abkühlung des Kristalles zurückgehen.

Um die piezoelektrische Deformation des Kristalles noch auf andere Weise sichtbar zu machen, wurde bei der in Fig. 1 angegebenen Apparatur der Spiegel durch einen leichten, schwingungsfähigen, langen Stab ersetzt, dessen Schwingungen im Mikroskop beobachtet wurden. Bei jedesmaligem Umpolen des Stromes zeigte sich eine kräftige, sofort einsetzende Schwingung des Hebels. Erwähnt sei, daß auch schon Strachan[1]) deutliche Schwingungen am Kontaktmaterial eines Detektors beobachten konnte. Die Deformation eines Bleiglanzkristalles unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes erscheint also erwiesen.

Als nächstes ist nun zu untersuchen, ob und wie weit eine Erhöhung des Kontaktdruckes

1) F. Regler, Physik. Zeitschr. **29**, 429, 1928.
2) F. Regler, Physik. Zeitschr. **29**, 869, 1928.

1) Strachan, Wireless World **14**, 424.

leitungsverbessernd wirkt. Zu diesem Zwecke wurde die in Fig. 1 gezeigte Apparatur so verändert, daß an Stelle des Spiegels *f* in der verstärkten Achse *g* ein Hebelarm horizontal gelagert wurde, der seine Auflage auf dem Stempel *b* hat und an dessen Ende eine Schale zur Auflage von Gewichten angebracht wurde. Der Druck, den das ganze System bei unbelasteter Wagschale auf den Kristall ausübt, war so bemessen, daß gerade ein guter und sicherer Kontakt verbürgt war.

In den im nachstehenden abgebildeten Kurven wird dieser Anfangsdruck mit „Null" bezeichnet. Die in den Fig. 2, 3, 4 und 5 wiedergegebenen Kurven zeigen die durch die Apparatur fließende Stromstärke als Funktion des Kontaktdruckes bei

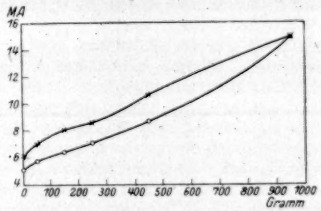


Fig. 2.

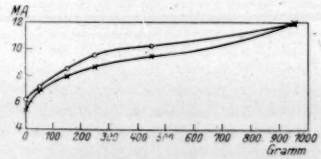


Fig. 3.

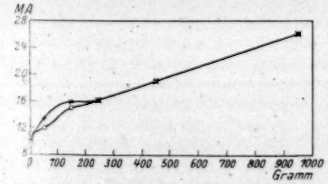


Fig. 4.

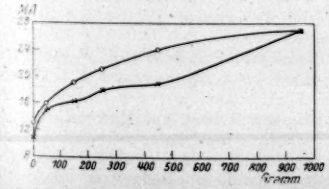


Fig 5.

den Spannungen 0,4 und 0,8 Volt an. Die Spannungen mußten so nieder gewählt werden, um eine Erwärmung des Kristalles zu verhindern. Die Schale wurde der Reihe nach mit 0, 50, 150, 250, 450 und 950 Gramm belastet. Die mit einem o versehenen Punkte geben die Stromstärke bei ansteigendem, die mit einem x versehenen bei fallendem Drucke wieder. Bei den Kurven 2 und 4 ist der Stempel positiv, bei 3 und 5 negativ geladen. Es ist nun bemerkenswert, daß bei 2 und 4 die Stromstärken bei abnehmendem Kontaktdruck höher liegen als bei zunehmenden, bei 3 und 5 aber tiefer liegen.

Diese Erscheinung steht unzweifelhaft in Zusammenhang mit der Polarität des zugeführten Stromes. Ihre Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß der Kristall bei positiv geladenem Stempel die Tendenz hat, sich in vertikaler Richtung zu dehnen. Durch die starke Belastung wird er aber an seiner vollen Dehnungsmöglichkeit behindert. Wird aber die Belastung verringert, so dehnt sich der Kristall allmählich immer mehr. Der Stempel *b* und die Achse *g* in Fig. 1 sind aber nicht reibungslos, so daß sie der Dehnung des Kristalles einen mechanischen Widerstand entgegensetzen und dadurch den Druck zwischen dem Kontaktmaterial und dem Kristall erhöhen, so daß bei abnehmender Belastung die relative Leitfähigkeit größer ist als bei zunehmender.

Im Falle eines negativ geladenen Stempels ist das Gegenteil der Fall. Der Kristall wird durch die angelegte Spannung verkleinert. Durch den starken Druck wird die Zusammenziehung des Kristalles noch begünstigt und der Kristall noch mehr gepreßt, als dies unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes allein der Fall wäre. Da dem Kristall aber infolge der an ihm liegenden Spannung an und für sich schon eine die Kantenlängen vermindernde Tendenz innewohnt, so dehnt er sich nach der übermäßigen Pressung erst nach Wegnahme der Spannung, so daß bei zunehmender Belastung der Gewichtsschale der Druck zwischen Stempel-Kristall größer ist als bei abnehmender, was sich auch in einer verringerten Leitfähigkeit des Systems bei abnehmendem Druck bemerkbar macht.

Aus den Diagrammen geht aber, abgesehen von den für das Wesen der Sache weniger wichtigen Hysteresisverschiedenheiten hervor, daß die Leitfähigkeit einer Kombination Elektrode-Kristall-Elektrode mit zunehmendem Druck stark ansteigt. Sieht man von den Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Stromkurve ab, da diese eventuell durch noch nicht ganz sichere Übergangskontakte oder piezoelektrische Erscheinungen bedingt sein können, so zeigt die Kurve für höhere Drucke eine kontinuierliche Zunahme der Leitfähigkeit

mit dem Druck. Leider konnte der Druck nicht mehr erhöht werden, da bei höheren Drucken die Gefahr des Zerspringens für den Kristall besteht, und in diesem Falle die Kontaktflächen des Kristalles nicht mehr definiert sind.

Als zusammenfassendes Ergebnis dieses Teiles der Untersuchungen kann also gesagt werden, daß die Leitfähigkeit mit dem Kontaktdruck zunimmt, so daß auch die zweite Annahme zur Erklärung des Kontaktdetektorproblems erwiesen erscheint.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob die Stromleitung im Bleiglanzkristall dem Ohmschen Gesetz gehorcht oder nicht, und wodurch die Abweichungen von diesem Gesetz, falls solche vorhanden sind, bedingt sind. Zu diesem Zwecke

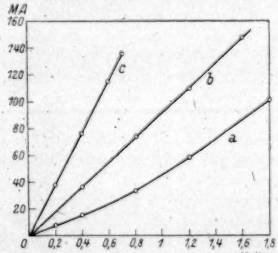


Fig. 6.

wurde der Strom als Funktion der Spannung mit der im vorhergehendem Abschnitt beschriebenen Apparatur aufgenommen. Die Kurven in Fig. 6, a, b und c zeigen diese Abhängigkeit. Fig. 6a gibt die Stromstärke als Funktion der Spannung bei unbelasteter Gewichtsschale wieder. Man sieht deutlich, daß der Stromverlauf dem Ohmschen Gesetz nicht gehorcht, sondern daß die Leitfähigkeit des Systems Elektrode-Kristall-Elektrode mit zunehmender Spannung größer wird. Diese Erscheinung zeigt sich auch bei Umpolung des Stromes, obwohl zu erwarten gewesen wäre, daß der Strom in der einen Richtung leitfähigkeitsverbessernd, in der anderen aber verschlechternd wirkt. Bei diesen Untersuchungen, bei denen mit höheren Spannungen als bei den vorhergehenden gearbeitet werden mußte, stellte sich aber immer eine Erwärmung des Kristalles ein, so daß in beiden Stromrichtungen eine Dehnung des Kristalles und dadurch eine Erhöhung des Kontaktdruckes eintrat, welche Erhöhung zur Verbesserung der Leitfähigkeit führte. Es war also auch bei diesen Versuchen die für die Stromleitung in Halbleitern charakteristische Zunahme der Leitfähigkeit mit der Spannung zu bemerken.

In dem Diagramm der Fig. 6b wurde derselbe Versuch bei einer mit 200 g belasteten Gewichtsschale, in dem der Fig. 6c mit einer mit 400 g belasteten Schale ausgeführt. Dabei zeigte sich das wichtige Ergebnis, daß bei der mit 200 g belasteten Schale die Stromleitung dem Ohmschen Gesetz bereits gehorcht, während bei der Versuchsreihe mit unbelasteter Schale dies nicht der Fall war und daß bei einer Belastung mit 400 g eine Abweichung von diesem Gesetz ebenfalls nicht mehr nachweisbar war.

Das Ergebnis aus dieser Versuchsreihe ist, daß die Stromleitung im Einkristall selbst dem Ohmschen Gesetz gehorcht und die Abweichungen von diesem Gesetz nur durch die variablen Drucke und die dadurch bedingten variablen Übergangswiderstände zwischen Elektrodenmaterial und Kristall bedingt sind.

Wird der Kontaktdruck aber so stark erhöht, daß die durch Dehnung des Kristalles hervorgerufene Druckerhöhung gegenüber dem Gesamtdruck gering ist, so macht sich der Einfluß des Übergangswiderstandes nicht mehr störend bemerkbar und die Stromleitung gehorcht dem Ohmschen Gesetz. Es erscheint damit also auch die dritte vom Verfasser angenommene Hypothese betreffs der Stromleitung in Hochohmwiderständen wenigstens für Bleiglanz experimentell bewiesen.

Aus diesen Erscheinungen lassen sich nun eine Anzahl Folgerungen ableiten und zwar:

1. Nicht die Stromleitung im Einkristall erfolgt unipolar, sondern bei einem lose aufsitzenden Kontakt und nur bei einem solchen sowie bei entsprechender Einstellung wird der Kontaktdruck und mit ihm die Leitfähigkeit in der einen Stromrichtung höher sein als in der andern, wodurch die Stromleitung in diesem System zur unipolaren wird.

2. Ist die Leitfähigkeit eines Kristalles an und für sich gering, wie dies z. B. bei Karborundum der Fall ist, so muß der Kontaktdruck höher sein als bei gutleitenden Kristallen, um überhaupt einen Strom durch das System schicken zu können. Bei diesen schlechten Leitern wird schon durch eine ganz geringe Druckverminderung der Übergangswiderstand erheblich groß werden. Daher kommt es, daß Karborundumdetektoren fester gepreßt werden müssen als Bleiglanzdetektoren.

3. Einkristalle eignen sich im allgemeinen für Detektorzwecke weniger gut als Kristalldrusen, da bei Einkristallen nur der Übergangswiderstand zwischen Kristall und Elektrode veränderlich ist, während bei Drusen neben diesem Übergangswiderstand auch noch der zwischen den einzelnen Kristallen variabel ist. Aus dieser Überlegung ergibt sich die

4. Folgerung, daß bei Hochohmwiderständen die Stromleitung auch dann dem Ohmschen Gesetze nicht gehorcht, wenn die Elektroden sehr fest mit dem Widerstand verbunden sind, da ja variable Übergangswiderstände nicht nur zwischen Widerstand und Elektrodenmaterial, sondern zum größten Teil zwischen den Einzelkristallen selbst vorhanden sind, aus welchen der Widerstand aufgebaut ist. Da das Material, das beim Aufbau von Hochohmwiderständen Verwendung findet, größtenteils aus Karborundum oder anderen schlecht leitenden Substanzen besteht, kann der Kontaktdruck zwischen den Einzelkristallen stark sein und es können die Übergangswiderstände durch Veränderung des Druckes infolge der piezoelektrischen Eigenschaften der Kristalle dennoch noch beeinflußt werden.

Bei der Ausführung dieser oben angeführten Versuche zeigte sich, daß Bleiglanzkristalle ein sehr gutes Mittel für Temperatur- und Strahlungsmessungen sind. Setzt man nämlich einen Bleiglanzeinkristall unter Druck, so zeigt sich, daß er Ströme von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-6}$ Ampère zu liefern imstande ist. Dieser Strom besteht, wie die nachfolgenden Versuchsergebnisse zeigen werden, zum Teil aus dem beim Druck des Kristalles entstehenden Piezostrom, zum größeren Teil aber aus einem pyroelektrischen oder aber aus einem Thermostrom. Der Kristall wurde bei der Ausführung dieser Versuche mittels zweier Messingschrauben gepreßt, die gleichzeitig als Elektroden Verwendung fanden, und mittels welcher der Strom einem Drehspulengalvanometer von der Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-7}$ Ampère pro Teilstrich zugeführt wurde. Zweck dieses Versuches sollte sein, die piezoelektrischen Eigenschaften von Bleiglanz zu untersuchen. Bei der Pressung selbst zeigte sich, wie schon oben erwähnt, ein Strom von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-6}$ Ampère. Wurde nun die Versuchsanordnung sich selbst überlassen, so war ein langsamer Rückgang des Stromes zu bemerken, der allmählich sich in einen Strom von entgegengesetzter Polarität umwandelte. Im Verlauf von mehreren Stunden hatte der Strom wieder seine ursprüngliche Richtung und der Vorgang der dauernden Stromlieferung des Kristalles und langsamen, aber stetigen Änderung der Polarität wiederholte sich, ohne daß an dem System etwas verändert wurde, an allen Kristallen, die in dieser Hinsicht untersucht wurden, durch beliebig lange Zeit hindurch.

Es lag naturgemäß die Frage nach der Energiequelle des dauernden Stromes nahe. Chemische Einflüsse kamen infolge der langen Dauer und Konstanz der Stromlieferung bei Kurzschluß über das Instrument nicht in Frage. So kam nur Wärme als Energiequelle in Betracht, und dies um so mehr, als die bloße Annäherung einer leuchtenden Taschenlampe auf einige Zentimeter Distanz an das Versuchsobjekt bereits eine Stromänderung von der durchschnittlichen Größenordnung $5 \cdot 10^{-7}$ Ampère zur Folge hatte. Auch die bloße Annäherung des menschlichen Körpers bei der Beobachtung der Versuche bedingte eine merkliche Änderung der Stromstärke.

Um diese Stromlieferung der Kristalle aufzuklären, wurde das Versuchssystem einmal in horizontaler, das andere Mal in vertikaler Lage in ein Gefäß gebracht, das mit hochwertigem Transformatorenöl gefüllt war. In beiden Fällen ging das Instrument auf Null zurück. Wurden aber beide Gefäße der Sonnenstrahlung ausgesetzt, so blieb bei dem horizontal liegenden Objekt die Stromlieferung aus, während das vertikal stehende einen Strom von $2 \cdot 5$—$3 \cdot 10^{-6}$ Ampère lieferte. Die Ursache für diese Stromlieferung ist in der Erwärmung des Öles zu suchen, die zur Folge hat, daß die obere Elektrode mehr erwärmt wird als die untere. Wurde nämlich das Öl kräftig umgerührt, so verschwand der Ausschlag des Galvanometers augenblicklich. Die bloße Annäherung des menschlichen Körpers auf ungefähr $^1/_2$ m Distanz bedingte schon wieder eine Stromlieferung von ca. 2.10^{-7} Ampère. Da diese Untersuchungen erst im Anfangsstadium sind, kann über die sehr hohen Thermokräfte, falls es sich um solche und nicht etwa um pyroelektrische Erscheinungen handelt, vorläufig nur gesagt werden, daß sie anscheinend stark druckabhängig sind und daß die elektromotorische Kraft bei einem vom Verfasser verwendeten System $2 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ Volt pro Grad betrug.

Um nun die Reibungswärme bei der Pressung der Kristalle zu vermeiden, wurde der Kristall mit Gewichten belastet und es zeigte sich bei einer Belastung mit 500 g ein Strom von $5 \cdot 10^{-7}$ Ampère. Wurde die Anordnung offen stehen gelassen, blieb auch die Stromlieferung bestehen. Wurde das System vollkommen wärme- und lichtdicht abgeschlossen, erreichte der Strom nach einigen Stunden den Wert Null. Bei nur wärmedichter und lichtdurchlässiger Abschirmung blieb der Ausschlag bestehen. Weitere Untersuchungen, die derzeit im Gange sind, sollen zeigen, inwieweit dieses Instrument für die messende Physik Bedeutung gewinnen kann.

Es sei noch erwähnt, daß man sich bei Bleiglanz als stromleitender Substanz auch zum Nachweis von Piezospannungen eines Drehspuleninstrumentes bedienen kann, während für den nichtleitenden Quarz natürlich nur elektrostatische Instrumente, bzw. Gitter von Dreielementröhren in Frage kommen. Zur genaueren Klärung der Frage der piezoelektrischen Eigen-

schaften der Kristalle sind derzeit röntgenologische Feinstrukturuntersuchungen im Gange, über die zu einem andern Zeitpunkt berichtet werden wird.

Zusammenfassung. Es wird an Hand von Meßergebnissen gezeigt, daß es dem Verfasser gelungen ist, die der Detektortheorie und der Theorie der Stromleitung in Hochohmwiderständen und festen Isolatoren zugrunde liegenden Hypothesen und zwar die der Dehnung bzw. Zusammenziehung der Kristalle unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, sowie die der Abhängigkeit des Leitvermögens für Bleiglanzkristalle experimentell zu beweisen. Auch die Abweichung der Stromleitung in Halbleitern vom Ohmschen Gesetz konnte wenigstens für Bleiglanz als eine Folge von variablen Übergangswiderständen nachgewiesen werden. Ferner werden in der vorliegenden Arbeit vorläufige Angaben über die starke Temperaturempfindlichkeit des Bleiglanzkristalles gemacht.

Die obengenannten Versuche wurden im Privatlaboratorium des Verfassers, Wien VI, ausgeführt.

(Eingegangen 15. September 1929.)

Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs II.

Von A. Smits.

Seit meiner Mitteilung in der Physikalischen Zeitschrift **30**, 425, 1929 (eingegangen 29. März 1929) und meiner Abhandlung in den Proceedings Kon. Akad. v. Wet. XXXII, 603, 1929 sind von Bonhoeffer und Harteck sowie von Eucken und Hiller ausführliche Abhandlungen über Para- und Orthowasserstoff und ihre Umwandlung erschienen in der Zeitschr. f. phys. Chemie, Abt. B. **4**, 113 und 142, 1929 und in demselben Heft dieser Zeitschrift publizierten Clusius und Hiller ihre Untersuchungen über die spezifischen Wärmen des Parawasserstoffs im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande, Zeitschr. f. phys. Chemie Abt. B. **4**, 158, 1929.

Diese Abhandlungen veranlassen mich in Anschluß an die vom Verfasser schon gegebenen Betrachtungen noch einige Bemerkungen zu machen.

Es hat sich herausgestellt, daß Wasserstoff aus zwei Molekülarten besteht, welche, wie die Theorie der Allotropie aussagt, als die Pseudokomponenten des Wasserstoffs zu betrachten sind[1]).

1) Es ist sehr verwirrend hier von zwei Modifikationen zu sprechen, weil man in der Chemie unter Modifikationen die verschiedenen gleichartigen Aggregatszustände (Phasen) des selben Stoffes versteht.

Hieraus folgt, daß, wenn der Wasserstoff sich unär verhält, diese Pseudokomponenten miteinander in innerem Gleichgewicht sind, oder daß man mit einem Nichtgleichgewichtszustand arbeitet, welcher nur eine der Pseudokomponenten enthält.

Aus Versuchen über Wärmeleitungsfähigkeit und spezifische Wärme läßt sich schließen, daß das innere Gleichgewicht sich bei Anwendung eines geeigneten Katalysators ziemlich rasch einstellt.

In Übereinstimmung mit dem Zeichen der Reaktionswärme verschiebt das innere Gleichgewicht[1])

$$H_{2_\alpha} \rightleftarrows H_{2_\beta} - A\,\text{cal.} \qquad (1)$$
$$\text{Para} \quad \text{Ortho}$$

bei Temperaturerhöhung nach der β-(Ortho)-Seite.

Bei $20{,}93^0{}_{abs.}$ liegt das totale innere Gleichgewicht, welches sich unter dem katalytischen Einfluß von Kohle rasch einstellt, bei 99,7 Proz. α und 0,3 Proz. β und bei $85^0{}_{abs.}$ liegt es bei 48 Proz. α und 52 Proz. β.

Die zwei Molekülarten α und β kommen aber in verschiedenen Rotationszuständen vor; nennen wir die Grundzustände von α und β, α_0 und β_1, so existieren von α auch noch die Rotationszustände α_2, α_4 usw. und von β noch die Rotationszustände β_3, β_5 usw. und je höher die Temperatur um so mehr treten die höheren Rotationszustände auf. Die hier oben angegebenen Zusammensetzungen beziehen sich auf die totalen Mengen α und β.

Während die totale Umwandlungsenergie A in obenstehender Gleichung eine verwickelte Temperaturfunktion ist, wird die Energieänderung bei der Umwandlung von dem α-Grundzustande in den β-Grundzustand unabhängig von der Temperatur sein.

Die Größe B in der Gleichung (2)

$$H_{2_{\alpha_{Gr}}} \rightleftarrows H_{2_{\beta_{Gr}}} - B\,\text{cal.} \qquad (2)$$

ist also nicht eine Temperaturfunktion.

Für das innere Gleichgewicht zwischen den Grundzuständen folgt also nach der Formel

$$\ln K_{Gr} = -\frac{Q}{RT} + C, \qquad (3)$$

daß $(\ln K_{Gr})_{T=\infty} = C$, welcher Wert übereinstimmen muß mit dem Werte für $\ln \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}}$ in der Boltzmannschen Gleichung

$$\frac{n_{\beta_1}}{n_{\alpha_0}} = \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}} e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (4)$$

1) Unter innerem Gleichgewicht verstehen wir das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülarten des selben Stoffes.

wenn $\frac{n_{\beta_1}}{n_{\alpha_1}}$ das Verhältnis zwischen den β- und α-Molekülarten in dem Grundzustande und $\frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_1}}$ das Verhältnis der Phasenausbreitungen oder der statistischen Gewichte dieser Molekülarten darstellt.

Aus den spektroskopischen Messungen von Hori[1]) hat Beutler[2]) Q (oder $-B$) zu 329 Cal. berechnet und aus dem statistischen Gewichte folgt dann weiter, daß K_{Gr} bei $T=\infty$ den Wert 9 haben wird, so daß $C = 2{,}196$.

Es sei hier ausdrücklich auf das Resultat hingewiesen, daß also

$$(K_{Gr})_{T=\infty} = 9 .$$

Wir sind also jetzt imstande, den Wert von K_{Gr} für verschiedene Temperaturen zu berechnen.

Weil die zwei Molekülarten, jede für sich, noch in verschiedenen Rotationszuständen vorkommen, und weil das Verhältnis zwischen diesen Rotationszuständen sich mit der Temperatur ändert, ist die Energieänderung der totalen Umwandlung, welche in Gleichung (1) mit A bezeichnet ist, eine Temperaturfunktion und sind die vorangehenden Überlegungen hier nicht mehr zutreffend. An der Stelle der gegebenen Gleichung (3) bekommt man nun für $\ln K$ eine verwickeltere Beziehung.

Die statistischen Betrachtungen, welche hier notwendig herangezogen werden müssen, zeigen, daß das Verhältnis $\frac{\Sigma p_\beta}{\Sigma p_\alpha}$ für alle Rotationszustände von α und β zusammen $= 3$ ist, so daß die Konstante des totalen innerlichen Gleichgewichts dann bei T_∞ den Wert 3 hat. Also

$$(K_{tot})_{T=\infty} = 3 .$$

In der nächsten Abhandlung wird der Verlauf von K_{Gr} und K_{tot} mit der Temperatur näher betrachtet werden.

Das System Wasserstoff bietet uns zwei Vorteile. Erstens ist es ein Vorteil, daß das innere Gleichgewicht in der Gasphase bei 20,93° abs. bei 99,7 Proz. (Para) liegt, was Bonhoeffer und Harteck in die Lage setzte, auf einfache Weise unter dem katalytischen Einfluß von Kohle, die α-Pseudokomponente in beinahe vollkommen reinem Zustand darzustellen. Zweitens ist es ein Vorteil, daß ohne Katalysator und bei relativ niedrigem Druck das innere Gleichgewicht sich bei nicht zu hohen Temperaturen nur sehr langsam einstellt, so daß man dadurch imstande ist, etwas über das pseudobinäre System zu erfahren[1]).

Man hat aber nicht genug darauf geachtet, daß man unter diesen Umständen, ohne Katalysatoren und also nicht einen inneren Gleichgewichtszustand abwartend, mit Mischungen und nicht mit inneren Gleichgewichtszuständen, welche sich unär verhalten, arbeitet.

Gewöhnlicher Wasserstoff ist unter gewöhnlichen Umständen eine solche Mischung außer innerem Gleichgewicht und man kann deshalb nicht von dem Siedepunkte, Schmelzpunkte und Tripelpunkte des gewöhnlichen Wasserstoffs sprechen, ebensowenig, wie man das von flüssiger Luft tun kann. Gewöhnlicher Wasserstoff, ebenso wie alle anderen Mischungen von α- und β-Wasserstoff, besitzt einen Siedetrajekt und einen Schmelztrajekt sowohl unter höherem Druck wie unter Dampfdruck[2]). Man kann hier nur sprechen von einem Anfangs- resp. Endsiedepunkt und Anfangs- resp. Endschmelzpunkt, womit dann gemeint ist die Temperatur, bei welcher bei sehr kleinem Dampfvolum das Sieden oder das Schmelzen anfängt resp. beendet ist. Das sind für jede Zusammensetzung bestimmte Größen.

Die Siedetrajekte und speziell die Schmelztrajekte sind hier zwar klein, aber die Trajekte sind wesentlich dem Wasserstoff und nicht den Verunreinigungen zuzuschreiben.

Im ganzen pseudobinären System[3]) kann man nur in den zwei Grenzfällen von einem Siedepunkt, Schmelzpunkt, Tripelpunkt sprechen, nämlich wenn man mit reinem α(Para)- oder reinem β(Ortho)-Wasserstoff oder m. a. W. mit den reinen Pseudokomponenten arbeiten sollte.

Es ist natürlich von großer Bedeutung, wie ich schon früher bemerkte, das pseudobinäre System des Wasserstoffs genau kennen zu lernen. Und in diesem pseudo-binären System liegt das unäre System des Wasserstoffs, welches sich nur finden läßt, wenn man dafür Sorge trägt, daß, unter Anwendung geeigneter Katalysatoren, das

1) Zeitschr. f. Phys. **44**, 834, 1927.
2) Zeitschr. f. Phys. **50**, 585, 1928.

1) Bezüglich der gegenseitigen Umwandlungen sei auch auf den Versuch von Senftleben, Zeitschr. f. phys. Chem. B **4**, 169, 1929 hingewiesen.

2) Es leuchtet ein, daß gewöhnlicher Wasserstoff, welchen man längere Zeit bei z. B. 83° aufbewahrt hat, diese Trajekte zeigen wird, weil, wenn nicht ein kräftiger Katalysator anwesend ist, das innere Gleichgewicht sich während der Schmelzung oder des Siedens nicht einstellen kann. Die Resultate von Giauque und Johnston (Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 3221, 1928), mit ihrem speziellen Wasserstoff erhalten, welche aber von ihnen, meiner Ansicht nach, nicht richtig gedeutet sind, weisen sehr deutlich in diese Richtung.

3) Das System Wasserstoff verhält sich binär, wenn sich das innere Gleichgewicht nicht eingestellt hat und deshalb heißt das System dann pseudobinär.

innere Gleichgewicht bei dem Experiment eingestellt bleibt. Unter diesen Umständen läßt sich dann u. a. die Dampfspannungskurve des festen und des flüssigen Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht und somit der Siedepunkt und der Tripelpunkt des unären Wasserstoffs bestimmen.

Es ist eben dieser Wasserstoff in innerem Gleichgewicht, welchen wir fast noch gar nicht kennen.

Bonhoeffer und Harteck fanden für den Dampfdruck der α-Para-Pseudokomponente bei 20,39° den Wert 787 mm *Hg*. Setzen wir nun voraus, daß der Anfangssiedepunkt des gewöhnlichen Wasserstoffs, welcher eine Mischung von 25 Proz. α(Para) und 75 Proz. β(Ortho) ist, nicht viel von 20,39° verschieden ist, welcher Wert in der Literatur als der „Siedepunkt" des gewöhnlichen Wasserstoffs angegeben ist, dann können wir sagen, daß der Anfangsdampfdruck bei 20,39° wenig von 760 mm Hg verschieden sein wird.

Bonhoeffer und Harteck fanden, daß ein Gemisch von 80,5 Proz. α (Para) bei 20,39° einen Dampfdruck von 781 mm Hg besitzt; nehmen wir nun weiter an, daß der Anfangsdampfdruck dieser Mischung nicht viel von 781 mm Hg abweicht, so bekommen wir folgende Zahlen:

Zusammensetzung des Gemisches	Anfangsdampfdruck bei 20,39° abs.
100 Proz. Para	787 mm Hg
80,5 „ „	± 781 „ „
25 „ „	± 760 „ „

Aus diesen Zahlen folgt, daß wie Bonhoeffer und Harteck schon bemerkten, der Dampfdruck praktisch linear von der Zusammensetzung der flüssigen Phase abhängt. Für den Dampfdruck von β (Ortho) findet man dann 751 mm Hg. Die P.-X. Figur des pseudobinären Systems wird nun bei 20,39° abs. folgende sein (siehe Fig. 1).

Die obere Flüssigkeitskurve wird also praktisch eine Gerade sein, aber auch wenn sie wirklich eine Gerade ist, wird die Dampfkurve, wie bekannt, eine Hyperbel sein mit den Koordinaten als Asymptoten. Der Dampfdrucktrajekt bei der Kondensation von einer Mischung von 25 Proz. Para und 75 Proz. Ortho ist also durch die Entfernung pq gegeben. Bei unendlich kleiner Flüssigkeitsmenge ist der Dampfdruck angegeben durch p und bei unendlich kleiner Dampfmenge durch q. Dieser Dampfdrucktrajekt wird klein sein, doch sicherlich meßbar. Der Wert 760 mm soll zwischen p und q gelegen sein. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß es wahrscheinlich möglich sein wird durch fraktionierte Destillation ein Gemisch in den Pseudokomponenten zu spalten. In dieser P.*X*.-Figur liegt nun die P.*X*.-Figur des unären Systems, d. h. das System des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht. Wir wissen aber leider nicht, wie hoch bei 20,39° der Dampfdruck des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht ist und ebensowenig wie die Zusammensetzung

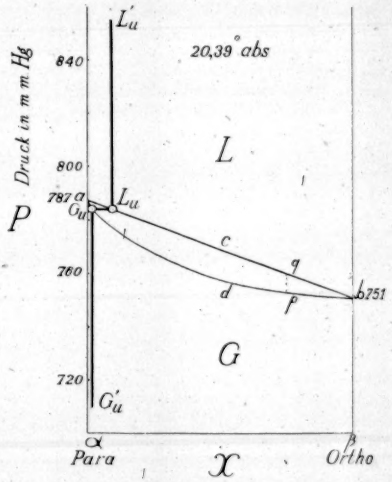


Fig. 1.

der koexistierenden Phasen unter diesen Umständen ist. Weil aber Bonhoeffer und Harteck fanden, daß bei 20,39° unter dem katalytischen Einfluß von Kohle Wasserstoff in ein Gemisch von 99,7 Proz. (Para) Wasserstoff verwandelt wird, kann der Dampfdruck des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht bei 20,39° durch die Linie $G_u L_u$ angegeben werden, und die koexistierenden Dampf- und flüssigen Phasen sind also in G_u bzw. in L_u gelegen und dabei soll G_u stark an der α-Seite liegen.

Diese zwei Punkte geben also das unäre Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit an, d. h. das zwei-Phasengleichgewicht Dampf und Flüssigkeit, wenn beide Phasen in innerem Gleichgewicht sind und das System sich deshalb wie ein einkomponentiges System verhält.

Von G_u aus geht die Linie $G_u G'_u$, welche die Lage der inneren Gleichgewichte in der Gasphase, bei niedrigerem Druck angibt und von L_u aus geht die Linie $L_u L'_u$ für die inneren Gleichgewichte in der flüssigen Phase bei höheren Drucken. Beide Linien sind vertikal gezeichnet, weil der Druck hier auch auf das innere Gleich-

gewicht in der flüssigen Phase wahrscheinlich praktisch keinen Einfluß haben wird.

Im Zusammenhang mit dieser P. X.-Figur können wir nun auch die T. X-Figur oder die Siedefigur des pseudobinären Systems bei 1 Atm. Druck angeben und ebenso die wahrscheinliche Lage der unären Figur in der pseudobinären.

Wir bekommen dann Fig. 2.

Die Flüssigkeitslinie acb ist praktisch eine Gerade; a der Siedepunkt von αH_2 liegt bei 20,26°, und wenn wir annehmen, daß 20,39° der Anfangssiedepunkt des gewöhnlichen Wasserstoffs ist, dann liegt der Siedepunkt von βH_2 bei 20,43°. Die Dampflinie adb ist eine Hyperbel. Der Siedetrajekt des gewöhnlichen Wasserstoffs ist hier wieder angegeben durch die Entfernung pq und p ist der Anfangssiedepunkt.

Die Lage der unären T-X-Figur ist nun leicht in groben Zügen in dieser pseudobinären Figur anzugeben. Wenn wir nämlich bedenken,

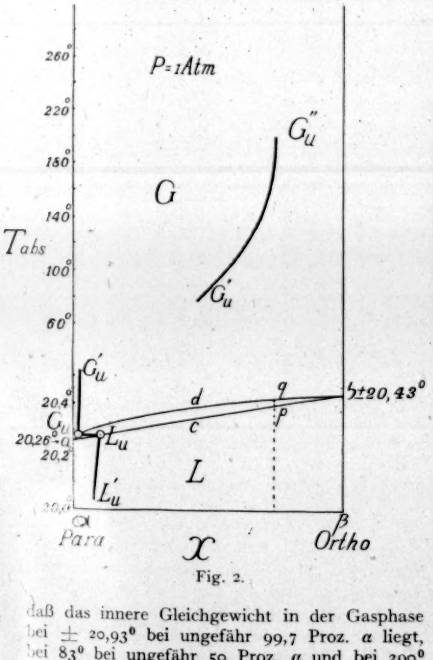


Fig. 2.

daß das innere Gleichgewicht in der Gasphase bei $\pm$ 20,93° bei ungefähr 99,7 Proz. α liegt, bei 83° bei ungefähr 50 Proz. α und bei 29° wahrscheinlich nicht weit von 25 Proz. α entfernt ist, können die inneren Gleichgewichte in der Gasphase also dargestellt werden durch die Linie G''_u G_u, von welcher hier ein Zwischenteil fortgelassen ist, weil die Figur sonst zu groß würde.

Dort, wo diese Linie die pseudobinäre Figur trifft, liegt die Dampfphase G_u des unären Siedegleichgewichts, und die koexistierende flüssige Phase, welche ebenfalls in innerem Gleichgewicht ist, liegt in L_u. Die inneren Gleichgewichte in der Flüssigkeit unterhalb des Siedegleichgewichts sind angegeben durch die Linie L_u L'_u. Während also gewöhnlicher Wasserstoff bei p anfängt zu sieden, liegt das unäre Siedegleichgewicht, welches unabhängig von den relativen Mengen von Flüssigkeit und Dampf ist, niedriger.

Aber dieses unäre Siedegleichgewicht ist natürlich nur bei Anwendung des stark wirkenden Katalysators Kohle zu realisieren.

Wie steht es nun mit der Schmelzfigur?

In der Abhandlung in Proc. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **32**, 604, 1929 wies Verfasser schon auf die verschiedenen Möglichkeiten hin, welche hier vorliegen können. Und wie er das in der Theorie der Allotropie schon oft getan hat, benutzte er die Projektion der Gleichgewichte zwischen Dampf — Fest — Flüssig auf die T. X-Ebene der $P.T.X$-Raumfigur. Es wurden drei mögliche Fälle unterschieden, welche hier in den Fig. 3, 4 und 5 angegeben sind. In diesen Figuren ist das Pseudosystem, wie immer, mit schwachen und das darin liegende unäre System mit starken Linien angegeben. Die koexistierenden Phasen bei der Tripelpunktstemperatur und bei unärem Verhalten sind mit G, L und S bezeichnet. In Fig. 3 ist angenommen, daß die zwei Zustände des Wasserstoffs in festem Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, während in Fig. 4 und Fig. 5 die Mischungsreihe unterbrochen angenommen ist. Es leuchtet ein, daß, weil die Pseudokomponenten hier durch sehr feine Differenzen voneinander unterschieden sind, die Distanz der verschiedenen Linien klein und die T. X-Figur stark zusammengedrängt sein wird. Zu welchem Typus der Wasserstoff gehört, läßt sich noch nicht mit vollkommener Sicherheit angeben, doch sehr wahrscheinlich ist es, das er zum Typus Fig. 3 gehört.

Bonhoeffer und Harteck neigen dazu anzunehmen, daß auch der „Schmelzpunkt" linear von der Konzentration der beiden Pseudokomponenten abhängt. Ob dieses wirklich so ist, d. h. ob man das von dem Anfangsschmelzpunkt sagen kann, wissen wir noch nicht ganz sicher. Die Hauptsache ist aber jetzt zu wissen, ob diese Änderung des Beginnschmelzpunktes mit der Konzentration kontinuierlich ist. Das ist nämlich eine sehr interessante Frage, denn wenn diese Änderung kontinuierlich ist, dann steht es fest, daß die zwei Pseudokomponenten des Wasserstoffs eine kontinuierliche Reihe Mischkristalle bilden.

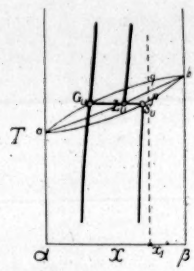


Fig. 3.

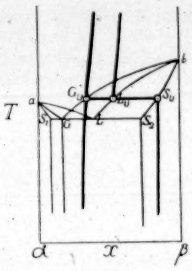


Fig. 4.

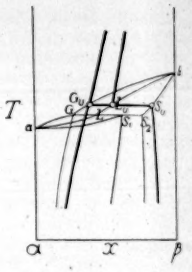


Fig. 5.

Ich erachtete, wie gesagt, dieses als sehr wahrscheinlich, und ich habe deshalb in meiner früheren Abhandlung [1]) an erster Stelle diese Möglichkeit genannt.

Obwohl wir noch keine Sicherheit, sondern nur Wahrscheinlichkeit besitzen, will ich hier eine kontinuierliche Mischkristallreihe voraussetzen und die Projektion der Dreiphasengleichgewichte des pseudobinären Systems auf die $T.X.$ Ebene nochmals betrachten, weil die Lage

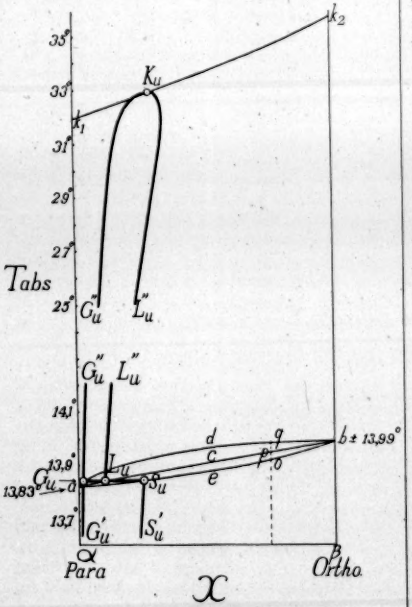


Fig. 6.

1) Proc. Akad. Amsterdam. **32**, 603, 1929.

der Projektion der Zweiphasengleichgewichte des unären Systems und die Zusammenhänge des unären mit dem pseudobinären System jetzt, was die Zusammensetzungen anbelangt, weniger schematisch angegeben werden können.

In Fig. 6 ist acb die Flüssigkeitslinie, adb die Dampflinie und qae die Mischkristallinie der Dreiphasenkoexistenz $S + L + G$ im pseudobinären System.

Der Punkt a ist hier der Tripelpunkt von aH_2 und liegt bei $13{,}83^0$, während, wenn der Anfangsschmelzpunkt unter dem Dampfdruck sich praktisch linear mit der Zusammensetzung ändert, der Tripelpunkt von βH_2 bei $\pm\ 13{,}99^0$ liegen wird.

Die Projektion der Zweiphasengleichgewichte im unären System ist angegeben durch die kontinuierliche Schlinge $G_u G''_u K_u L''_u L_u$ und durch die Linien $G'_u\ G_u$ und $S'_u\ S_u$.

Die erstgenannte Schlinge von welcher hier ein Zwischenteil fortgelassen ist, weil die Figur sonst zu groß würde, gibt die Koexistenz zwischen den Gasphasen und den flüssigen Phasen an, wenn beide Phasen sich in innerem Gleichgewicht befinden. Die Dampflinie und die Flüssigkeitslinie gehen im kritischen Punkte K_u kontinuierlich ineinander über. Dieser Punkt K_u, welcher natürlich auf der kritischen Kurve des pseudobinären Systems $K_1 K_2$ liegt, ist noch nicht gut anzugeben, erstens weil die Zusammensetzung in K_u noch unbekannt ist, und zweitens, weil die kritische Temperatur aus der Literatur, $T_{K_{H_2}} = 33^0$ abs, sich wahrscheinlich nicht auf Wasserstoff im inneren Gleichgewicht bezieht, so daß dieses auch für den Wert des kritischen Drucks, $P_{K_{H_2}} = 12{,}8$ At., gilt.

Das zweite Linienpaar $G'_u G_u$ und $S'_u S_u$ gibt die Koexistenz zwischen den Gasphasen und den Mischkristallphasen in innerem Gleichgewichte (Sublimationslinie) unterhalb des Dreiphasengleichgewichts $G_u L_u S_u$ an.

Das Dreiphasengleichgewicht $G_u L_u S_u$ ist also das Gleichgewicht, das sich beim Schmelzpunkt

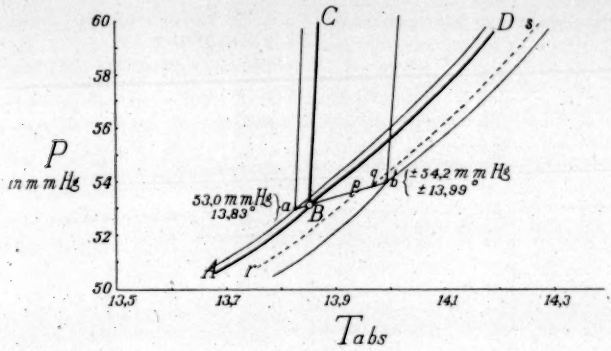


Fig. 7.

unter dem Dampfdruck beim unären Verhalten einstellt. In der *P. T.*-Figur, welche wir jetzt noch näher besprechen müssen, fallen diese Punkte $G_u L_u S$ in einem Punkt zusammen, weil die verschiedenen Zusammensetzungen dort nicht zur Äußerung gelangen. Das unäre Dreiphasengleichgewicht ist dort ein Tripelpunkt.

In der Voraussetzung, daß der Beginnschmelzpunkt unter dem Dampfdruck sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert, wollen wir auch die *P. T.*-Figur, welche ich in meiner ersten Mitteilung schon in groben Zügen angab, näher betrachten.

Die Tripelpunkte der Pseudokomponenten α und β sind angegeben durch a und b. Der Punkt a liegt bei 13,83° abs. und 53,0 mm *Hg* und b wird bei 13,99° abs. und 54,2 mm *Hg* liegen, wenn die Linie ab, welche die Dreiphasenlinie für $S + L + G$ vorstellt, praktisch eine Gerade ist. Die Linien rp und qs geben die Dampfdrucklinien des festen und des flüssigen gewöhnlichen Wasserstoffs bei einem bestimmten Volum an. Ist das Dampfvolum, wenn man den Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck der Mischung mit 75 Proz. Ortho bestimmte, zufälligerweise sehr klein gewesen, und hat man den Anfang der Schmelzung beobachtet, dann werden die Zahlen 13,95° abs. und 53,9 mm *Hg* sich auf den Punkt p oder den Anfangsschmelzpunkt unter dem Dampfdruck beziehen. pq ist dann ein kleiner Teil der Dreiphasenlinie, welchen man hatte beobachten können.

Der Tripelpunkt des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht B wird sehr dicht bei dem Punkte a liegen und die unäre *P. T.*-Figur wird gegeben durch die drei Linien AB (Sublimationslinien), BG (Schmelzlinie) und BD (Dampfspannungslinie der Flüssigkeit), von welcher die letzte natürlich dort endet, wo sie die kritische Kurve des Pseudosystems trifft, d. h. in dem unären kritischen Punkte. In der *T. X.*-Projektion geht die kritische Kurve durch das Maximum der kontinuierlichen Dampfflüssigkeitsschlinge des unären Systems. Weitere Besonderheiten findet man in „Die Theorie der Allotropie".

Schließlich sei noch bemerkt, daß, wie Fig. 6 wahrscheinlich macht, der feste Wasserstoff in innerem Gleichgewicht eine Mischkristallphase sein wird, welche sehr reich an α (Para) ist und deshalb in Zusammensetzung stark von gewöhnlichem festen Wasserstoff abweichen wird[1]).

1) Es sind, wie bekannt, schon einige Jahre Untersuchungen im Laboratorium des Verfassers im Gange mit dem Ziel, die inneren Umsetzungen in sogenannten einfachen Stoffen durch intensive Trocknung zu hemmen und dann durch fraktionierte Destillation ihre Komplexität zu beweisen. — Das war dem Verfasser in verschiedenen Fällen schon gelungen, als dieselbe Tatsache von anderer Seite bei dem einfachsten Stoff, dem Wasserstoff, aber ohne vorangehende intensive Trocknung, gefunden wurde.

Verfasser studiert seit einigen Jahren die Halogene in obengenannter Richtung und in der letzten Zeit auch Stickstoff. Er hofft seine Resultate bald mitteilen zu können.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität.

(Eingegangen 16. Oktober 1929.)

Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs III.

Von A. Smits.

In meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand[1]) zeigte ich, daß das innere Gleichgewicht zwischen den zwei Molekülarten α und β in den Grundzuständen α_0 und β_1 sich für verschiedene Temperaturen, nach der Formel

$$\ln K_{gr} = -\frac{Q}{RT} + c$$

oder nach der Boltzmannschen Gleichung

$$\frac{N_{\beta_1}}{N_{\alpha_0}} = \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

berechnen läßt, wenn man für Q, den durch Beutler[2]) aus den spektroskopischen Messungen von Hori[3]) berechneten Wert 329 Cal, und für C den aus den statistischen Gewichten folgenden Wert 2,196 einsetzt.

Man sieht dabei sofort, daß der Maximumwert

$$(K_{Gr})_{T\infty} = 9$$

ist. — Es wurde weiter gezeigt, daß das totale innere Gleichgewicht sich nicht so leicht angeben läßt, weil man dann nach Dennison[4]) den verschiedenen Rotationszuständen, deren Verhältnis sich mit der Temperatur ändert, Rechnung tragen muß.

Aus dem durch Hori auf spektroskopischem Wege gefundenen Wert des Trägheitsmoments für das Wasserstoffmolekül läßt sich die Energie der verschiedenen Rotationszustände desselben Grundvibrationszustandes berechnen.

Die Energie des Wasserstoffmoleküls in dem Rotationszustand m und in dem Grundvibrationszustand A_0 ist dann

$$E^m_{A_0} = Bm^2 + \beta m^4,$$

worin

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 j} = 57{,}770 \text{ cm}^{-1},$$

$\beta = 0{,}0165$, während $m = {}^1/_2,\ 1^1/_2,\ 2^1/_2$ usw. (Nach der Theorie von Schrödinger ist aber

$$E^m_{A_0} = B \cdot m\,(m+1),$$

in welcher Formel $m = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \ldots$.).

Aus den experimentellen Resultaten Horis hat Beutler nun berechnet, daß die Energiedifferenz zwischen den Rotationszuständen 0 und 1, d. h. zwischen den Grundzuständen der beiden Molekülarten, also zwischen α_0 und β_1, 329 Cal beträgt, was wir auf folgende Weise schreiben können:

$$E^{\beta_1}_{A_0} - E^{\alpha_0}_{A_0} = 329 \text{ Cal.}$$

Für den Übergang zwischen den α-Rotationszuständen z. B. von α_0 in α_2, resp. α_0 in α_4 gilt:

$$E^{\alpha_2}_{A_0} - E^{\alpha_0}_{A_0} = 985 \text{ Cal.}$$

und

$$E^{\alpha_4}_{A_0} - E^{\alpha_0}_{A_0} = 3300 \text{ Cal.}$$

Für den Übergang zwischen den β-Rotationszuständen z. B. von β_1 in β_3, resp. β_1 und β_5 bekommt man

$$E^{\beta_3}_{A_0} - E^{\beta_1}_{A_0} = 1646 \text{ Cal.}$$

und

$$E^{\beta_5}_{A_0} - E^{\beta_1}_{A_0} = 4630 \text{ Cal.}$$

Nun ist es möglich, aus diesen Energie-Werten bezüglich des Grundzustandes bei Einführung der statistischen Gewichte der verschiedenen Zustände die Totalzusammensetzung in total α und total β, also den Prozentgehalt der Pseudokomponenten α und β zu bestimmen.

Für einen bestimmten Rotationszustand m gilt nämlich:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{p_m \cdot \varepsilon^{-\frac{E_m}{RT}}}{\sum p_m \cdot \varepsilon^{-\frac{E_m}{RT}}}$$

wo N_m = Anzahl Moleküle in dem Rotationszustand m,
E_m = die Energie dieser Zustände,
p_m = das statistische Gewicht des Zustandes m, und N = total Anzahl Moleküle.

Aus dieser Boltzmannschen Verteilung und auch aus dem experimentell gefundenen Verlauf der spezifischen Wärme von z. B. α(Para)-Wasserstoff folgt, daß auch bei niedrigen Temperaturen höhere Rotationszustände von den Pseudokomponenten vorkommen. — Bei Einführung der statistischen Gewichte 1 : 3 für die α und β-Zustände findet man, daß, während das totale innere Gleichgewicht bei $T = 0$ ganz an der α-Seite liegt, dieses bei höheren Temperaturen sich nach der β-Seite verschiebt und asymptotisch den Limitwert 25 Proz. α und 75 Proz. β nähert, welcher Wert theoretisch erst bei $T = \infty$ erreicht wird. Also

$$(K_{tot})_{T\infty} = 3.$$

Es ist jetzt interessant zu sehen, wie die Gleichgewichtskonstante des inneren Gleichgewichts zwischen den Grundzuständen α_0 und β_1, also $K_{gr} = \frac{(\beta_1)}{(\alpha_0)}$, und die Gleichgewichtskonstante des totalen inneren Gleichgewichts $K_{tot} = \frac{(\beta)}{(\alpha)}$ sich mit der Temperatur ändern.

1) Proc. Kon. Akad. Amsterdam **32**, 951, 1929; Physik. Zeitschr. **31**, 172, 1930.
2) Zeitschr. f. Phys. **50**, 585, 1928.
3) Zeitschr. f. Phys. **44**, 850, 1927.
4) Proc. Roy. Soc. A, **115**, 483, 1927.

Man findet folgendes:

Inneres Gleichgewicht zwischen den Grundzuständen.

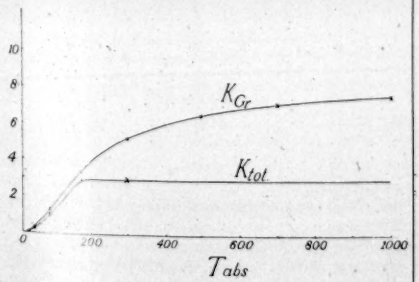
$T_{abs.}$	$K_{Gr} = \frac{(\beta_1)}{(\alpha_0)}$
21,2°	0,004
42,5°	0,18
85°	1,28
170°	3,40
300°	5,18
500°	6,48
700°	7,10
1000°	7,63
2000°	8,29
∞	9

In der folgenden Tabelle ist neben dem Prozentgehalt bezüglich aller α(Para) und aller β(Ortho)-Zustände die Konstante des totalen inneren Gleichgewichtes angegeben.

Totales inneres Gleichgewicht.

T_{abs}	Totalzusammensetzung		$K_{tot} = \frac{(\beta)}{(\alpha)}$
	α (Para)	β (Ortho)	
21,2°	99,7	0,3	0,003
42,5°	85,8	14,2	0,17
85°	48,0	52,0	1,08
170°	25,3	74,7	2,95
300°	25,1	74,9	2,99
1000°	25+	75−	3−
2000°	25+	75−	3−
∞	25	75	3

Wenn wir diese Resultate graphisch darstellen, so bekommen wir nachstehende Figur.



Aus dieser Figur sehen wir nochmals deutlich, daß, während die Konstante des totalen inneren Gleichgewichts oberhalb $300°_{abs}$ sich beinahe nicht mehr ändert, die Konstante des inneren Gleichgewichts zwischen den Grundzuständen immer noch steigt.

Die immer stärkere Näherung dieser Kurven speziell unterhalb $170°_{abs}$ sagt, daß der Wasserstoff unterhalb dieser Temperatur sich immer stärker überwiegend in den Grundzuständen befindet, während bei höheren Temperaturen die höheren Rotationszustände immer mehr in den Vordergrund treten.

Es ist uns, wie in der Übersicht in der Zeitschr. f. phys. Chemie **129**, 33 (1927) gezeigt wurde, schon gelungen, bei einigen sogenannten einfachen Stoffen die Komplexität zu beweisen. Dieses wurde erreicht durch die Bemerkung, daß die flüssige oder feste Phase eines einfachen Stoffes sich, unter bestimmten Umständen, wie die Phase eines mehrkomponentigen Systems verhalten kann, und in dem Fall von SO_3 war es selbst möglich, einen Teil des Pseudosystems zu bestimmen und darzutun, daß in diesem Pseudosystem Verbindungen auftreten[1]).

Oft liegt es auf der Hand anzunehmen, daß die eine Pseudokomponente ein Polymeres der anderen ist. In anderen Fällen scheint eine Isomerie am wahrscheinlichsten zu sein, und 1923 wies Verfasser auf die Möglichkeit von der Existenz verschiedener Molekülarten hin mit viel feineren Unterschieden als bei gewöhnlicher Isomerie angenommen wird.

Man konnte aber in den untersuchten Fällen noch nicht mit Sicherheit sagen, zu welcher Kategorie der Unterschied zwischen den verschiedenen Molekülarten gehörte.

Das Eigentümliche ist nun dieses, daß der einfachste Stoff, den wir kennen, der Wasserstoff, sich nicht nur vollkommen nach der Theorie der Allotropie verhält, sondern, daß hier der Unterschied zwischen den verschiedenen Molekülarten dank der Arbeit von Heisenberg[2]), Hund[3]) und Dennison[4]) mit Sicherheit angegeben werden kann. Dieser Unterschied ist ein feiner Unterschied, welchen wir eine feine Isomerie nennen können.

Wenn man die bei dem Wasserstoff erhaltenen Resultate übersieht, so erhebt sich die Frage, in welchem Zustande der gewöhnliche Wasserstoff sich befindet. — Oberhalb $170°_{abs}$ verschiebt sich das totale innere Gleichgewicht nur sehr wenig und liegt dann ungefähr bei 25 Proz. α (Para) und 75 Proz. β (Ortho). Hieraus folgt, daß, wenn man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur, Wasserstoff von ungefähr dieser Zusammensetzung in Händen hat, man noch nicht sagen kann, daß dieser Wasserstoff sich in innerem Gleichgewicht

1) Seit einigen Jahren studiert Verfasser die Halogene, und in der letzten Zeit auch den Stickstoff und Ammoniak in derselben Richtung. Er hofft bald seine Resultate sukzessive mitteilen zu können.
2) Zeitschr. f. Phys. **41**, 239, 1927.
3) Zeitschr. f. Phys. **42**, 93 ,1927.
4) Proc. Royal Soc. **115**, 483, 1927.

befindet. Dieser Wasserstoff würde ein Nichtgleichgewichtszustand sein können, welcher z. B. bei einer anderen Temperatur oberhalb 170^0_{abs} einen inneren Gleichgewichtszustand darstellte. Mittelst sehr genauer Messungen wird man dieser Frage hoffentlich nähertreten können, und was auch sehr interessant ist, man wird Wasserstoff verschiedener Herkunft untersuchen können, um zu sehen, ob oder inwieweit diese Produkte verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Es leuchtet ein, daß, auch wenn man Wasserstoff hat, der sich nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in inneres Gleichgewicht gesetzt hat, dieser Zustand der langsamen Einstellung dieses Gleichgewichtes wegen, bei Abkühlung resp. Verflüssigung in einen Nichtgleichgewichtszustand, d. h. in ein Gemisch von praktisch derselben Zusammensetzung, übergehen wird. Nur bei Anwendung geeigneter Katalysatoren oder Bestrahlung wird es vielleicht möglich sein zu erreichen, daß der Wasserstoff während einer langsamen Temperaturänderung, sowie während des Siedens, der Verdampfung, der Schmelzung resp. Verflüssigung und Erstarrung in innerem Gleichgewicht bleibt.

Amsterdam, Laboratorium voor algemeene en anorganische Chemie der Universiteit, 27. Oktober 1929.

(Eingegangen 5. November 1929.)

Widerstandsveränderungen bei längsgespanntem Nickeldraht.

Von Raghubir Singh Bedi.

Über die in unserem Institut vorgenommenen Versuche zur Klärung dieser Frage ist schon eine vorläufige Mitteilung veröffentlicht worden[1]). Das Problem ist jetzt näher untersucht worden durch Vornahme von solchen Spann- und Entspannzyklen an Nickeldrähten, a) daß die Ausdehnung nie die Stelle des geringsten Widerstandes des Drahtes überschreitet und b) indem wir den Draht über diesen Punkt des Widerstandsminimums hinaus bis zu verschiedenen genau festgelegten Punkten streckten. Die Wirkung von Spann- und Entspannzyklen an Kupfer-, Eisen- und Stahldrähten wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen hier wiedergegeben werden. Alle Experimente wurden an Drähten Nr. 26 S.W.G. vorgenommen; zur Bestimmung des Widerstandes wurde die Doppelbrückenmethode von Kelvin verwandt.

1. Das Widerstandsminimum und die Elastizitätsgrenze des Drahtes scheinen zusammenzufallen. Die Ausdehnung, bei welcher dieses Widerstandsminimum auftritt, wurde an verschiedenen Drähten gemessen. Eine große Zahl von Experimenten wurde dann einfach durch Spannen und Entspannen der Drähte und Beobachten der Ausdehnungen ausgeführt, um dadurch die Ausdehnung, die noch innerhalb der Elastizitätsgrenze liegt, festzustellen. Die Ausdehnung, die noch gerade vor die Elastizitätsgrenze fällt, stimmt fast überein mit der Stelle, an der das Widerstandsminimum liegt.

2. Nimmt man einen Zyklus von Spannen und Entspannen an einem Drahte vor, wobei man aber immer innerhalb der Elastizitätsgrenze bleibt, d. h. vor dem Widerstandsminimum, so liegt die Rückweglinie in der Dehnungswiderstandskurve ein wenig unter der Hinwegkurve. Dieser Unterschied tritt immer um so stärker in Erscheinung, je weiter wir uns vom Punkte des geringsten Widerstandes entfernen, so daß schließlich der Widerstand nach Vollendung des Zyklus kleiner ist als zu Anfang (siehe Fig. 1)

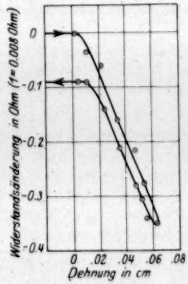


Fig. 1.

3. Wenn die höchste Dehnung in einem Zyklus der oben beschriebenen Art etwas über das Widerstandsminimum hinausgeht, bildet die Rückweglinie gewöhnlich mit der Hinwegkurve eine Doppelschleife von einer in der oben erwähnten Arbeit genau beschriebenen Art. Es muß hier noch erwähnt werden, daß der Draht in der Nähe des Widerstandsminimums einen ziemlich unstabilen Zustand aufzuweisen scheint, und daß es, um zuverlässige Daten und die beschriebenen Doppelschleifen zu erhalten, nötig ist, zwischen den einzelnen Beobachtungen eine Pause von etwa 10 Minuten einzuschieben.

1) Physik. Zeitschr. **29**, 951, 1928. I. B. Seth und Chetan Anand, Veränderungen im Widerstand beim Spannen von Nickeldraht. Siehe auch die Verbesserung hierzu in Physik. Zeitschr., **30**, 32, 1929.

4. Gehen wir weit über das Widerstandsminimum hinaus, sagen wir bis zu dem Punkt, wo der Widerstand ungefähr die Hälfte seines ursprünglichen Wertes hat, so liegt die Rückweglinie deutlich oberhalb der Hinweglinie in der Dehnungswiderstandskurve. Kommt der Draht nach Vollendung eines Zyklus jedoch wieder in eine entspannte Lage, so kann der endgültige Widerstand entweder größer oder kleiner oder sogar ziemlich derselbe sein wie zu Beginn des Zyklus.

5. Ist die Ausdehnung so, daß der Endwiderstand nach Überschreitung seines Minimumswertes gleich oder größer wird als der ursprüngliche Widerstand, dann wird die Rücklinie wieder über der Hinweglinie liegen. Je weiter wir uns von dem Widerstandsminimum entfernen, desto größer ist die Entfernung zwischen den beiden Wegen. Der Endwiderstand des Drahtes in entspanntem Zustand nach Vollendung eines vollständigen Zyklus von Spannung und Entspannung ist jetzt größer als der Anfangswiderstand, und je größer die Ausdehnung vor Beginn des Rückweges war, desto höher wird der Endwiderstand. Ein konstanter Zustand hat sich gebildet, nicht nur in bezug auf die elastischen Eigenschaften des Drahtes, sondern auch in bezug auf die elektrischen.

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Beobachtungen veranschaulicht Fig. 2, welche zwei

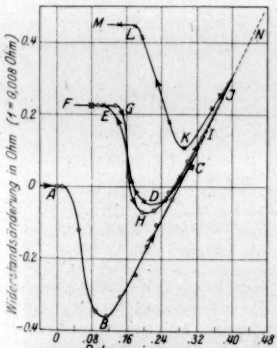


Fig. 2.

vollständige Zyklen an einem Draht darstellt; der Endwiderstand ist in jedem Falle vor Beginn des Rückweges ein wenig höher als der ursprüngliche Wert vor Beginn dieses Zyklus, als der Draht noch in ungespanntem Zustande war. Die Punkte auf der Hinweglinie sind durch Kreise gekennzeichnet, die der Rücklinie durch Kreuzchen. Die verschiedenen Hinweglinien scheinen nach Überschreitung des Minimumwiderstandpunktes in dieselbe gerade Linie (CIJN in Fig. 2) einzumünden.

6. Gehen wir nach der periodischen Operation des vorhergehenden Abschnittes (5) wieder vorwärts, d. h. spannen wir den Draht wieder, so fällt die Kurve des neuen Hinweges fast mit der des eben passierten Rückweges zusammen. Daher ist in Fig. 2 der Rückweg der ersten periodischen Operation, nämlich CDEF, fast derselbe wie die Hinweglinie, FGHI, des zweiten Zyklus.

7. Die Abnahme des Widerstandes eines Drahtes von seinem ursprünglichen ungespannten Zustand bis zu seinem Widerstandsminimum-Zustand bleibt fast dieselbe, wenn die einzelnen Zyklen nacheinander vorgenommen werden. Daher ist in den Kurven der Fig. 2 der Abfall in allen Fällen beinahe derselbe, wie auch B und K beinahe gleich weit unter A und L liegen, während H und D auch nicht wesentlich anders unter F zu finden sind.

8. Sowohl die Gestalt als auch die Größe dieses Abfalles bleiben dieselben, unabhängig von der Entfernung des Anfangspunktes des Rückweges von der Elastizitätsgrenze.

Die Resultate dieses und des obigen Abschnittes (7) sind gefunden worden bei einer Reihe von Zyklen von Spannen und Entspannen an einem Drahte bis zu seinem Bruche.

In jedem Zyklus wird die Hinweglinie fortgesetzt bis zu einem Widerstand, der ein klein wenig größer ist, als der Widerstand vor Beginn dieses Zyklus, wonach dann der Draht so lange entspannt wurde, bis er ganz lose war; auf dem Rückwege im Zyklus wurden keine Messungen vorgenommen, dann wurde eine gleiche Beobachtungsreihe für den nächsten Zyklus begonnen. Die Größe und die Gestalt dieser Widerstandsabnahmen war fast dieselbe; auch die Hinweglinien liegen nach Passieren der entsprechenden Minimumpunkte auf derselben geraden Linie, die CIJN der Fig. 2 entspricht.

9. Die Größe des Abfalles war jedoch nicht dieselbe, wenn die Experimente an verschiedenen Drähten gemacht wurden, die vorher verschiedenen Behandlungen von Strecken und Spannen unterworfen worden waren.

10. Es kann nichts Genaueres gesagt werden über die relative prozentuale Ausdehnung im Widerstandsminimumpunkt selbst im Vergleich zu der Ausdehnung, die bei Beginn der Zerreißgrenze erreicht wird; auch kann keine eindeutige Beziehung festgestellt werden zwischen der Widerstandsabnahme von seinem Normalwert (in ungespanntem Zustand) und seinem niedrigsten Wert oder der Totalzunahme des Widerstandes vor Zerreißen des Drahtes. Ich experimentierte mit verschiedenen Drähten, die ich

frisch von der Spule nahm und die ich verschiedenen „Vorgeschichten" unterzog durch verschiedene Behandlung während verschiedener Zeiten; auch schob ich verschieden lange Ruhepausen vor Beginn der speziellen Untersuchung ein. In allen diesen Fällen war der oben definierte Prozentsatz sehr klein (zwischen 0,2 und 0,6 schwankend); die Totalzunahme des Widerstandes, welche hervorgebracht werden konnte durch Spannen des Drahtes bis zum Zerreißpunkt, variierte zwischen 40 und 100mal der ursprünglichen Widerstandsabnahme. Es muß aber erwähnt werden, daß alle Drähte, ungeachtet ihrer Vorbehandlung, die ursprüngliche Widerstandsabnahme zeigen, wenn sie vom ungespannten Zustande ausgehend gespannt werden. Wenn daher ein Draht sehr nahe seiner Elastizitätsgrenze ist, schon bevor die Spannoperation an ihm vorgenommen wurde, so wird selbstverständlich der oben genannte Prozentsatz größer sein.

11. Bei Kupfer-, Eisen- und Stahldrähten tritt eine gleichmäßige Zunahme des Widerstandes bei Ausdehnung der Drähte auf, wie man es infolge der Veränderung der Länge und des Querschnittes erwarten würde. Wird hier jedoch ein ganzer Zyklus von Spannen und Entspannen an einem Draht vorgenommen, so ist der Rückweg mit der Hinweglinie nicht identisch (in der Ausdehnungswiderstandskurve), sondern liegt ein wenig unterhalb. Dieses Verhalten ähnelt demnach dem von Nickeldrähten, die innerhalb der Elastizitätsgrenze gespannt wurden, wie das oben in Abschnitt 2 beschrieben wurde. Werden die Dehnungen über die Elastizitätsgrenze dieser Drähte (Cu, Fe usw.) hinaus fortgesetzt, so wird dadurch natürlich eine permanente Zunahme der Länge hervorgerufen. In diesem Falle ist dies jedoch mit einer Abnahme des elektrischen Widerstandes verbunden, im Gegensatz zum Falle des Nickeldrahtes, wo eine ständige Verlängerung ein ständiges Steigen des Widerstandes zur Folge hatte.

12. Es scheint jenoch, als ob das elektrische Verhalten eines Nickeldrahtes wesentlich verschieden ist von dem eines Drahtes aus irgendeinem anderen Material. Es ergibt sich nicht nur eine Abnahme des Widerstandes beim ursprünglichen Spannen, sondern er ist für jede besondere Lage, nachdem die Elastizitätsgrenze überschritten worden war, größer, als er vor dem vorhergehenden Streckprozeß war. Bei anderen Drähten war der Widerstand unter ähnlichen Verhältnissen kleiner als vorher. Solch ein anormales Verhalten von Nickel muß auf irgendeiner Sonderheit im Aufbau des Nickelatomes beruhen. Auch in anderen Fällen, z. B. beim Stern-Gerlach-Versuch (Atomstrahl im Magnetfeld) zeigt Nickel ein abnormales Verhalten.

Das Vorhandensein eines Widerstandsminimums bei Nickeldraht kann vielleicht so erklärt werden, daß beim Dehnen des Drahtes die Atomstruktur so verändert wird, daß die elektrische Leitfähigkeit zunimmt, indem irgendwie die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit erhöht wird. Gleichzeitig muß infolge der geometrischen Veränderung der Form des Drahtes der Widerstand beim Spannen zunehmen. In den Anfangsstadien der Dehnung hat der durch Veränderung der inneren Struktur hervorgerufene Effekt das Übergewicht über den geometrischen Effekt, und man findet daher eine Abnahme des elektrischen Widerstandes. Nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze überwiegt der geometrische Effekt, man beobachtet dann die erwartete Vergrößerung des Widerstandes bei Zunahme der Länge und Abnahme des Querschnittes.

Zum Schluß möchte ich nicht verfehlen, Herrn Prof. J. B. Seth, unter dessen Leitung und Aufsicht diese Untersuchung ausgeführt wurde, meinen Dank auszusprechen. Auch habe ich Herrn Chetan Anand zu danken, der eine Zeitlang zu Beginn dieser Arbeit in diesem Laboratorium arbeitete und großes Interesse meiner Arbeit entgegenbrachte, auch noch nach Verlassen unseres Institutes.

Lahore, Government College Physics Laboratory.

(Eingegangen 15. September 1929.)

Vorrichtung zum Schutze der Quecksilber-Dampflampen mit Wasserstromkühlung.

Von L. Piatti.

Beim Betrieb von Hg-Lampen, die mit fließendem Wasser gekühlt werden müssen, besteht bei langer Betriebsdauer die Gefahr, daß die Kühlung infolge von Unregelmäßigkeiten im Kühlwasserstrom versagt, was meistens ein Springen der Lampen zur Folge hat. Zur Beseitigung dieser Gefahr hat sich folgende Einrichtung[1]), die ich in Verbindung mit einer Lampe Lummer-Straubelscher Konstruktion laufend benutzt habe, als sehr praktisch erwiesen[2]).

Um einen Wasserstrom von genügender Konstanz zu erlangen und im Kühlgefäß unter geeignetem mäßigen Drucke zu halten, wird dieses nicht unmittelbar an die Wasserleitung angeschlossen, sondern durch Vermittlung eines

1) Die Einrichtung kann von der Firma Emil Gundelach, Gehlberg (Thür.), die auch die Hg-Lampen liefert, bezogen werden.

2) Rend. R. Ist. Lombardo **61**, Heft 11—15, 1928.

Expansionsbehälters V (Fig. 1), in dessen Boden drei Röhren eingelötet sind.

Von ihnen ist eine, A, mit der Wasserleitung a verbunden, die zweite B mit dem Einlaß b zum Kühlgefäß h. Die dritte Röhre C steigt im Innern des Behälters V um ungefähr $^3/_4$ seiner Tiefe, ist merklich weiter, als die andern zwei und endet unten in ein Becken w. Ihr oberes Ende dient zum Abfluß. Wenn sich die Speisung durch A hindurch derartig vollzieht, daß sie um ein wenig den Ablauf durch B übersteigt, wird der Flüssigkeitsspiegel in dem Behälter V ständig am obern Rand der Röhre C einstehen. Der Behälter V ist in passender Höhe (2 m oder wenig mehr) über der zu kühlenden Lampe aufzuhängen.

Die Schutzvorrichtung E ist mittels eines Metall-T-Rohres (D in den Fig. 1 und 2) in die Ausflußleitung des Kühlgefäßes eingebaut und in der Hauptsache besteht sie aus einem gläsernen U-Rohre, welches senkrecht von einer passenden Stütze gehalten wird. Der innere gut kalibrierte

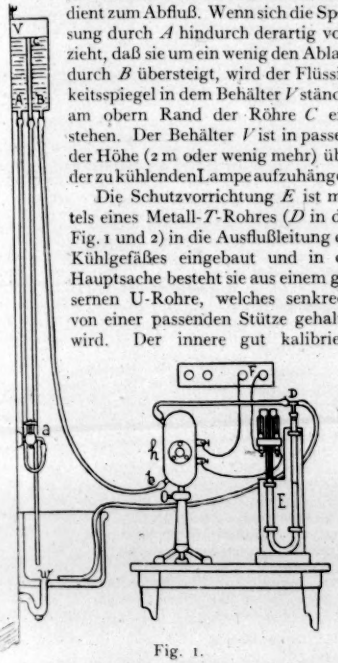


Fig. 1.

Durchmesser der Röhre beträgt 12 mm, die Länge der geradlinigen senkrechten Schenkel etwa 40 cm. In das U-Rohr wird Quecksilber eingefüllt, bis es etwa die Hälfte der beiden geradlinigen Schenkel füllt. Hierauf wird der eine davon (L in der Fig. 2) mit Wasser gefüllt und mittels eines gelochten Gummistopfens geschlossen, durch den der mittlere Zweig der Röhre D führt. In den andern Schenkel M wird dagegen ein Röhrchen G aus sehr dünnem Glas eingelassen, das unten geschlossen ist und einen flachen Boden hat. Es gleitet mit sanfter Reibung innerhalb M und dient als eine Art Kolben, der sich auf den Meniskus des Quecksilbers stützt. In seinem Innern schützt ein dünnes Korkscheibchen den Boden und darauf liegt eine kleine Schicht Quecksilber von einigen Millimeter Dicke. In das Innere von M und G parallel zu ihrer gemeinschaftlichen Achse ragen 2 Drähte von 2 mm Durchmesser — x und y, die parallel und voneinander isoliert mittels Fiberscheibchen H und K gehalten werden. Der aus der Röhre M herausragende Teil dieser Drähte ist zweifach im Winkel gebogen, wie die Abbildung zeigt, so daß zwei weitere Zweige parallel zu den innern neben M herablaufen, die etwas kürzer sind. Sie münden in zwei Glasröhrchen W und Z von 8 cm Länge, die an beiden Enden offen und in zwei Löcher des Fiberblöckchens P gekittet sind, das auch 2 Drahtklemmen R und S in metallischer Ver-

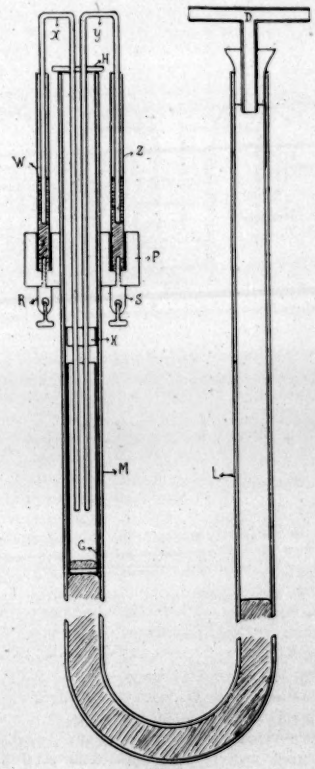


Fig. 2.

bindung mit dem Innern der Röhrchen W und Z trägt. Diese enthalten Quecksilber bis etwa zur Hälfte der eignen Länge. Das Blöckchen P ist auf die Röhre M gesteckt, längs welcher es sich mit harter Reibung schieben läßt. Die Stellung

des Fiberscheibchens H zu den Drähten x und y muß so geregelt sein, daß die unteren Enden der inneren Zweige der Drähte nicht in das in G enthaltene Quecksilber tauchen, wenn das Expansionsgefäß V leer und die Kühlströmung nicht vorhanden ist.

Bei diesen Bedingungen ist der Stromkreis der Batterie F, welcher die Lampe H durch die Vorrichtung hindurch speist (siehe Fig. 1 und

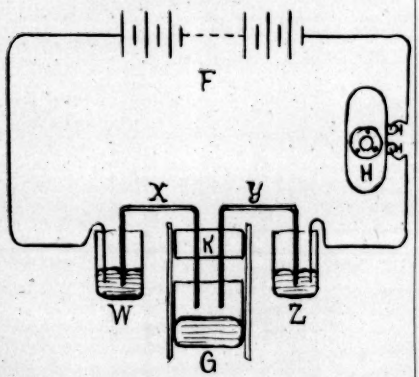


Fig. 3

Schema der Fig. 3) offen, und die Lampe kann nicht gezündet werden. Aber mit dem Einsetzen der Kühlströmung kann das Quecksilberniveau in L unter Wirkung des dynamischen Druckes, der sich in D einstellt, sobald die Einzelteile der Anordnung richtig justiert sind, sinken und in M steigen und das Röhrchen G soviel heben wie nötig ist, damit die inneren Enden der Drähte x und y in das in G enthaltene Quecksilber eintauchen.

Hierauf kann die Lampe gezündet werden.

Wenn der Kühlstrom infolge Abschluß des Zufuhrrohres oder mangels Speisung des Gefäßes V aufhört, tritt ein Nachlassen des Druckes in D ein, das Röhrchen G sinkt in M und der Stromkreis der Lampe wird plötzlich unterbrochen.

Verschließt sich dagegen das Abflußrohr, so steigt der Druck in D sofort bis zum Werte des statischen Druckes, welcher dem vertikalen Unterschied zwischen D und dem Abfluß C entspricht. Das von dem steigenden Quecksilber in M gehobene Röhrchen treibt das System der Drähte x und y empor, so daß, wenn die Stellung des Blöckchens P ordnungsgemäß reguliert worden ist, die Enden der äußeren Zweige der besagten Drähte aus dem in W und Z enthaltenen Quecksilber heraustreten. Auch in diesem Falle wird der Stromkreis der Lampe unterbrochen, sobald die kühlende Strömung fehlt. Es bleibt bloß noch hervorzuheben, daß mit der beschriebenen Vorrichtung der elektrische Stromkreis, in welchem die Lampe eingeschaltet ist, dauernd vom Kühlwasser isoliert wird.

Pavia, Institut der Königl. Universität, 24. April 1928.

(Eingegangen 10. Januar 1929.)

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Innsbruck Dr. F. Hernler für organische Chemie.

Ernannt: Der ord. Professor der Höheren Mathematik an der Litauischen Universität in Kaunas O. Volk zum a. o. Professor der Mathematik an der Universität Würzburg, der Assistant Director des Department of Terrestrial Magnetism in Washington John A. Fleming zum Acting Director desselben Instituts.

Ehrung: Prof. Dr. M. Bodenstein (Berlin) wurde von der Technischen Hochschule Hannover für seine Verdienste um die Förderung unserer Kenntnisse auf den Gebieten der Gasreaktionen und der chemischen Wirkungen des Lichtes die Würde eines Dr. Ing. E. H. verliehen.

In den Ruhestand: Der Direktor des Department of Terrestrial Magnetism in Washington Dr. Louis A. Bauer (mit dem Titel Director emeritus).

Berichtigung: Zu **31**, 88, 1930: Professor Albert Abraham Michelson ist nicht gestorben, sondern hat nur die Professur an der Universität von Chicago aufgegeben.

Gestorben: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Breslau Geh. Regierungsrat Dr. Adolf Kneser.

Gesuche.

Physikerin

Dr. phil. nat., bisher als Assistentin in Universitätsinstitut tätig, sucht passende Anstellung.

Angebote erbeten unter S. H. 24 an den Verlag der „Physikalischen Zeitschrift".

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.